técnica

444 associação dos estudantes do instituto superior técnico
novembro 1977 revista de engenharia

GUIA DE ANÁLISE QUÍMICA DAS ÁGUAS

(Potáveis, Minerais e para a Indústria)

POR **A. HERCULANO DE CARVALHO**

Prof. do I. S. T. e do Instituto de Hidrologia de Lisboa

Preço 150$00

CÁLCULO DE PÓRTICOS

Método de cálculo simples e rápido, entrando em linha de conta com o deslocamento dos nós

por G. Kani

Preço 100$00

Pedidos à «Técnica» *Desconto 10 % aos assinantes*

Carnaxide — Tel. 218 00 37

Em 21 de Novembro faleceu o Sr. TEÓFILO DA SILVA RODRIGUES. Funcionário muito antigo da A. E. I. S. T., viu nascer a TÉCNICA e por mais de 40 anos nela laborou. Como trabalhador muito dedicado, interessado pelo progresso e melhoria dos serviços da A. E. I. S. T., em particular a TÉCNICA, bem se pode dizer que a sua vida foi exemplar. Que a sua Família receba estas singelas palavras de sentido pesar.

técnica

NÚMERO 444 NOVEMBRO DE 1977 ANO LII VOLUME XXXIX PUBLICAÇÃO MENSAL

DIRECTOR

Delmar Baptista

COLABORADORES

José Luís S. V. Azevedo
João José Águas
Custódio Alves Tomé
António Madeira Cruz
Fernando Dias
José Pereira Pacheco
Sérgio Duarte Santos (F. C. Tecnologia — Coimbra)

DIRECÇÃO, REDACÇÃO E ADMINISTRAÇÃO

Av. Rovisco Pais, I. S. T. — Lisboa
Telefone 88 93 23

PROPRIETÁRIO

A. E. I. S. T.

•

ASSINATURAS:	5 n.os	10 n.os
Continente e Ilhas	200$00	350$00
Países de língua Portuguesa e Espanha...	220$00	380$00
Estrangeiro	—	550$00
Número avulso ...	—	60$00

Não se publica em Agosto e Setembro.

Os artigos assinados são da exclusiva responsabilidade dos autores.

•

COMPOSIÇÃO E IMPRESSÃO:

OF. GRÁFICAS DE RÁDIO RENASCENÇA
Rua Duques de Bragança, 6 — LISBOA - 2

SUMÁRIO

61 — L. VALADARES TAVARES — No 2.° Centenário do nascimento de Karl Friederich Gauss: Gauss e a Regressão Linear.

Linear Regression and Karl Friederich Gauss.

65 — E. MALDONADO e E. OLIVEIRA FERNANDES — Modelos de simulação numérica de colectores solares planos.

Numerical simulation models of flat plate solar collectors.

77 — C. A. PACHECO DA SILVA, M. HELENA CARVALHO e M. MANUELA OLIVEIRA — Materiais cerâmicos: Microestruturas e propriedades.

Ceramic materials: Properties and microstructure.

97 — JOÃO PAULO CACHO TEIXEIRA — Algumas considerações sobre a inclusão do efeito de Early no modelo de Ebers-Moll de transistores bipolares.

Comments on the incorporation of the Early effect in the Ebers-Moll model of bipolar transistors.

105 — I Congresso Nacional da Ordem dos Engenheiros. Congresso 77.

1.° National Congress of the Portuguese Engineers Association. 77 Congress.

113 — J. F. BORGES DA SILVA — A formação do engenheiro. Aspectos genéricos.

Engineering education. Generic aspects.

119 — J. RIBEIRO SARMENTO e A. DE CAMPOS E MATOS — A formação do engenheiro. Aspectos específicos.

Engineering education. Specific aspects.

CAPA — Microestrutura de uma cromomagnesite. Ver artigo de Pacheco da Silva, Helena Carvalho e Manuela Oliveira.

ÍNDICE ALFABÉTICO DOS ANUNCIANTES

Pág.

Aguiar & Mello, Lda. VIII

Beiersdorf Portuguesa, Lda. «Tesa» ... ... IV e VII

Construções Schréder ... ... 2.ª da capa

Fanafel VI

Georges Fischer, AG III

MAGUE V

Novobra, Lda. VI

Sociedade Portuguesa Cavan II

S. K. F., Lda. I

Sondagens e Fundações A. Cavaco II

Sopecate II

SKF

A SKF não tem apenas rolamentos de esferas e de rolos .

Temos também rolamentos de agulhas

rótulas e embutes .

Evidentemente, temos do mesmo modo toda a espécie de acessórios para rolamentos.

Além disso a SKF fabrica muitos outros produtos de qualidade.

Rodas e carretos cónicos, por exemplo

Fusos roscados de rolamento de alta precisão que transformam o movimento de rotação em linear.

Fabricamos também machos cassonetes

e brocas .

O mesmo se passa com pontos rotativos .

E muitos sabem que também temos um bom Serviço Técnico.

SOCIEDADE SKF LIMITADA

LISBOA - PRAÇA DA ALEGRIA, 66-A
TELEF.: 362301 - TELEGR.: ESKAEF - TELEX: 12156

PORTO - RUA DELFIM FERREIRA, 604
TELEF.: 692054 - TELEGR.: ESKAEF

AC-M-2

ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

ESTUDOS • PESQUISAS CAPTAÇÕES

Prontos para colaborar na reconstrução do País

SONDAGENS E FUNDAÇÕES A. CAVACO, LDA.
AV. ENG.º DUARTE PACHECO, 21-2.º • LISBOA-1
TEL. 65 80 71 (4 linhas-PPCA) • TELEX 12 476 ACAVAC P
TELEG. ACAVACO

FUNDAÇÕES ESPECIAIS
ESTUDOS GEOTÉCNICOS
CAPTAÇÕES DE ÁGUA

Sopecate

ESPECIALISTA DESDE 1947

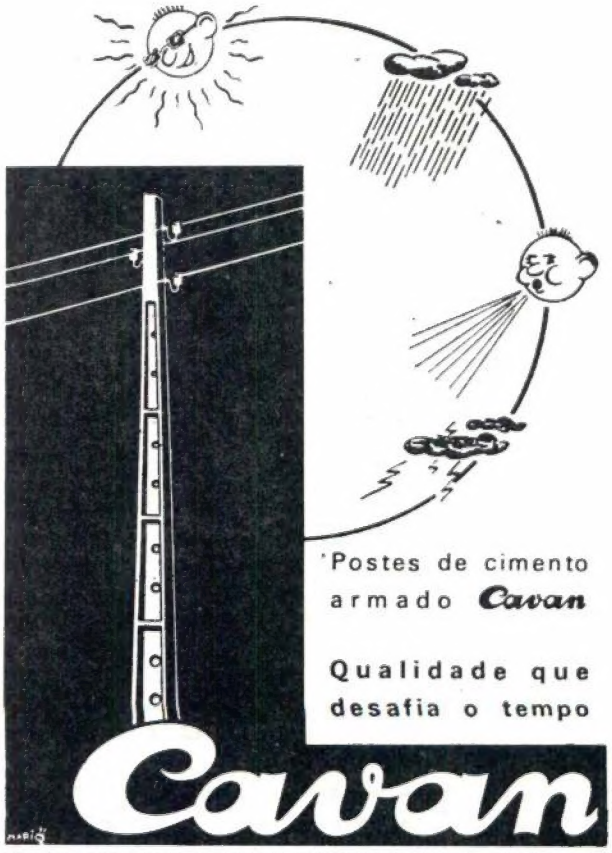
R. DO ARSENAL, 146 - 2.º
Telf. 320208 - 364010 - 360437
LISBOA - 2

Já pensou...

... que o seu anúncio
é muito eficaz se for
publicado na revista que
os seus clientes lêem?
Os milhares de exemplares
de cada número da nossa revista
são lidos por engenheiros
e técnicos, por pessoas ligadas
à indústria, à investigação, ao
ensino, pelos seus clientes,
em suma. Consulte-nos

técnica REVISTA DE ENGENHARIA

Avenida Rovisco Pais - Lisboa 1 - Telef. 88 93 23



Postes de cimento armado **Cavan**

Qualidade que desafia o tempo

Cavan

Av. Visconde Valmor, 76-1.º - Tel. 766014 (7 linhas) Lisboa-1

técnica

NÚMERO 444 NOVEMBRO DE 1977 ANO LII VOLUME XXXIX PUBLICAÇÃO MENSAL

C. D. U. 519.272.11(092)

No 2.º centenário do nascimento de Karl Friederich GAUSS:

GAUSS e a Regressão Linear

L. VALADARES TAVARES *

SUMÁRIO

A propósito do 2.º centenário do nascimento de K. F. Gauss analisa-se o seu importante contributo para a teoria da regressão («modelo linear») e discute-se a aplicação deste modelo nas Ciências de Engenharia.

SUMMARY

A study on Gauss contribution to Linear Regression («Linear Model») is presented to celebrate the 2nd centenary of his birth and a discussion on the use of this model in Engineering Sciences is also included herein.

1. INTRODUÇÃO

Considerou-se importante não deixar findar o ano em que se comemora o 2.º centenário do nascimento de Gauss sem assinalar nesta revista de Engenharia a importância de tal efeméride pelo que pareceu oportuno e adequado reflectir sobre o seu notável contributo para um dos modelos matemáticos mais utilizados nas Ciências aplicadas e, muito especialmente, nas Ciências de Engenharia: a regressão linear ou, utilizando a designação que é habitual em Ciências Estatísticas, o chamado «modelo linear».

2. KARL FRIEDERICH GAUSS

Karl Friederich Gauss nasce no ano de 1777 em Brunswick [1] no seio de uma família operária e cedo mostra possuir qualidades intelectuais excepcionais pelo que obteve o apoio de um duque influente que subsidiou os seus estudos.

A escola de matemáticos alemães que Gauss conhece como mestre [2] e que se desenvolveu na 2.ª metade do século XVIII é talvez o exemplo mais extremo de formalismo em Matemática. Sem o virtuosismo de outros formalistas anteriores tais como Euler pouco mais conseguem do que manipular a análise combinatória e aperfeiçoar técnicas formais para o estudo de séries infinitas pelo que recebe a designação de escola combinatória cuja principal consequência foi, talvez, gerar uma profunda insatisfação no talentoso e precoce espírito do jovem Gauss que assim decidiu traçar o seu próprio caminho científico.

Com 19 anos consegue demonstrar pela primeira vez a lei da reciprocidade quadrática e três anos depois apresenta a sua tese de doutoramento em que pela primeira vez se demonstra o teorema fundamental da Algebra [3]. Em 1801 publica [4] «Disquisitiones arithmeticae» onde introduz o conceito de congruência o qual é considerado como o início da moderna Aritmética Racional e contributo de grande importância para a estruturação das modernas teorias algébricas. Desde 1807 até a sua morte em 1855 desempenhará as funções de director do observatório de Göttingen em cuja universidade ministrará alguns cursos. Conhecido pelo seu carácter reservado abandona raramente a cidade em que vive e poucos contactos pessoais estabelece com outros cientistas da sua época preferindo trocar com alguns dos mais

* Professor agregado de Investigação Operacional (IST) e investigador do Centro de Sistemas Urbanos e Regionais das Universidades de Lisboa (CESUR).

Manuscrito recebido para publicação em 3/11/77.

célebres volumosa e importante correspondência científica.

Conhecido pelas suas preocupações de grande rigor publica em 1812 um estudo sobre séries hipergeométricas que é considerado como a primeira investigação rigorosa sobre a convergência de uma série infinita [2].

É também autor de muitas outras contribuições de importância histórica para a Matemática Pura algumas das quais só foram publicadas a título póstumo como, por exemplo, a teoria das funções analíticas de variável complexa e os seus estudos sobre funções elípticas e geometrias não euclidianas.

Assim, Gauss torna-se um marco fundamental na história da Matemática Pura, quer pelo novo estilo de análise rigorosa que introduz, quer pelos resultados teóricos que obtém o que talvez explique que por vezes se subestime um outro campo em que não foi menos brilhante, o da matematização e resolução de problemas aplicados. Na verdade, Gauss conseguiu formular de modo exacto e resolver diversos problemas de Geodesia, Cartografia e Astronomia sendo famosa a sua determinação da órbita do asteroide Ceres que, descoberto por Piazzi em 1801, rapidamente se aproximou do Sol não se dispondo portanto de número suficiente de observações para poder utilizar os métodos de Astronomia então adoptados. O sucesso da sua resolução foi confirmado experimentalmente quando algum tempo depois se observou Ceres na posição prevista por Gauss.

Muitos outros exemplos se poderiam dar mas julga-se que neste domínio um dos seus maiores contributos foi o desenvolvimento do modelo linear que com justiça se poderia designar de modelo Gaussiano.

3. O MODELO LINEAR E O MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS

O problema de determinar os valores de dois parâmetros, α e β, com base em um conjunto de n observações conhecidas Y_i (com $i=1, \ldots, n$; $n > 2$) e supondo verdadeira a relação $Y_i = \alpha + \beta X_i$ em que X_i são n coeficientes dados preocupou desde há muito o espírito dos matemáticos pois surge frequentemente ao analisar dados experimentais. Todavia, só em 1797 é que surge a definição completa de um critério e de um método para o cálculo de α e β, devendo-se esta contribuição a Boscovich (5) segundo o qual os valores a atribuir a α e β, α_0 e β_0, devem ser tais que minimizem $\sum_{i=1}^{n} |Y_i - \alpha - \beta X_i|$ satisfazendo a condição de $\sum_{i=1}^{n} \{(Y_i - \alpha - \beta X_i) = \varepsilon_i\} = 0$. O método sugerido por este autor é estudado por Laplace [6] que em 1789 propõe um algoritmo alternativo para a sua resolução ao aplicá-lo à determinação da forma da Terra. Euler e Lambert sugerem outros critérios e em 1805 Le Gendre [7] propõe o método dos mínimos quadrados utilizando uma formulação probabilística do modelo linear bastante vaga e imprecisa já que, por exemplo, não distingue o conceito de erro do de resíduo. A este respeito note-se que a única consideração no estudo de Boscovich que poderá ter algum carácter probabilístico corresponde a supôr que $\Sigma\, \varepsilon_i$ deverá ser igual a zero. A formulação exacta do modelo linear com toda a sua generalidade é apresentada por Gauss em 1809 na sua obra famosa [8].

Assim, sendo Y um vector-coluna de n observações de certa variável, X uma matriz (n x k) dada (com $n > k$), θ um vector-coluna de k parâmetros desconhecidos que se pretendem determinar e ε um vector-coluna de n variáveis aleatórias, ε_i, o modelo linear é agora definido por:

$$Y = X\theta + \varepsilon$$

supondo-se ainda que $E(\varepsilon) = 0$ e que $E(\varepsilon.\varepsilon') = \sigma^2.\, 1$, ou seja, admitindo-se que as variáveis ε_i têm média nula, variância finita, constante e igual a σ^2 e que não são correlacionadas entre si.

Neste trabalho, Gauss admite uma distribuição a priori uniforme [9] para θ e demonstra que a distribuição resultante para ε é normal sendo a sua densidade de probabilidade máxima quando se minimizar $\Sigma\, \varepsilon^2_i$. Entretanto diversos factos indicam que a ideia do método dos mínimos quadrados teria surgido a Gauss quando apenas contava 17 anos de idade e alguns testemunhos confirmam a sua utilização anteriormente à publicação de Le Gendre.

Em [8] Gauss refere-se a este princípio como «o nosso princípio que temos utilizado desde 1795...» o que irá suscitar uma longa e acesa controvérsia com Le Gendre sobre a prioridade desta descoberta referindo-se como documentos expressivos as cartas de Le Gendre a Gauss e a Jacobi datadas respectivamente de 31-9-1809 e de 30-11-1827 [10].

Em 1823 Gauss [11] caracteriza os principais méritos dos estimadores de θ, $\hat{\theta}$, obtidos pelo princípio referido pois demonstra que são centrados e que entre todas as possíveis combinações lineares de Y são os que têm variância mínima. Finalmente na 2.ª parte [12] desta obra (1828) generaliza esta conclusão à estimação de combinações lineares de θ, obtém os principais resultados teóricos deste modelo tais como a soma residual dos quadrados em função de $\hat{\theta}$, S, a expressão de E (S) e VAR ($\hat{\sigma}^2$) e propõe ainda um método que reduz os cálculos a efectuar sempre que se pretende introduzir um novo parâmetro, θ_{n+1}. Note-se que Gauss obtém estas conclusões sem estabelecer qualquer hipótese relativamente à distribuição de ε limitando-se pois a exigir que $E(\varepsilon) = 0$ e $E(\varepsilon\varepsilon') = \sigma.^2\, 1$.

É de facto surpreendente como Gauss elabora uma teoria tão completa e geral do modelo linear podendo indicarem-se como principais desenvolvimentos posteriores [9] o estudo dos testes de hipótese dos seus parâmetros, a consideração de erros com

variâncias eventualmente distintas e possivelmente correlacionados entre si (Princípio dos mínimos quadrados generalizados) e a relacionação deste modelo com a teoria das distribuições multivariáveis a qual só surgiria mais tarde com Bravais [13] (1846) Schols [14] (1875), Galton [15] e Karl Pearson [16] (1896). Esta teoria surge como resposta a certas dificuldades encontradas na resolução de problemas concretos tal como aliás tem acontecido com os principais avanços das Ciências Estatísticas não sendo o modelo linear uma excepção a esta regra.

4. O MODELO LINEAR NAS CIÊNCIAS DE ENGENHARIA

Como se sabe, foi e é extremamente importante o impacto deste modelo nas ciências experimentais e muito especialmente naquelas em que se baseiam os diversos ramos da Engenharia o que é facilmente confirmável pelo espantoso número de casos de aplicação publicados particularmente nas últimas décadas. Pode até talvez dizer-se que o domínio de aplicação deste modelo foi exagerado e que o quadro das hipóteses admitidas por Gauss foi por vezes esquecido transformando-se em «fórmula mágica universal» para a relacionação de variáveis o que explica que recentemente diversos nomes importantes tenham vindo a acentuar as atitudes de prudência e criticismo sobre a sua aplicação.

Entretanto, o modelo linear contribuiu também para o desenvolvimento da Teoria dos Sistemas, quer como proposta metodológica, quer como técnica resolutiva, já que foi um dos primeiros modelos «black-box» elaborados, sendo X o «input» que solicita o sistema, Y o seu «output» e Θ os parâmetros a determinar.

Posteriormente, verificou-se ainda que este conceito é generalizável ao estudo de algumas séries cronológicas, Z (t), desde que se incluam em X valores já observados da série em estudo e convenientemente desfazados daquele que se pretende prever, Y, ou seja, por exemplo, $Y=Z(t)$ e $X=Z(t-1)$. Estes modelos são fundamentais em Análise Previsional e designam-se de autorregressivos já que não são mais do que uma regressão da série em estudo sobre si própria.

No domínio teórico e a par dos desenvolvimentos já referidos verificaram-se infelizmente alguns retrocessos dos quais se citam dois exemplos significativos:

a) Em numerosos textos de ensino da Regressão Linear refere-se a necessidade de que ε se distribua segundo a lei normal (deduzida pela primeira vez em 1773 por De Moivre [17]) o que já Gauss provara não ser essencial ao modelo.

b) A generalização feita por Gauss do princípio dos mínimos quadrados para funções lineares de Θ não foi tida na devida conta e veio a ser redescoberta bastante mais tarde supondo que se havia obtido um resultado inédito (David & Neyman in [18], 1938).

No que respeita ao princípio dos mínimos quadrados convém salientar que quando alguma das hipóteses explícita ou implicitamente admitidas por Gauss não forem aceitáveis ou quando houver elementos de informação adicionais não considerados na formulação apresentada pode ser muito discutível a utilização deste princípio.

Com efeito, considere-se por exemplo o caso de se conhecer com rigor a utilização que se vai dar do modelo de regressão e de haver a possibilidade de associar uma função-custo, F, aos afastamentos verificados entre os valores calculados pelo modelo para Y e os observados na realidade. Poderá então não ser aconselhável utilizar a variância dos estimadores como critério de selecção já que a importância dos desvios de $\hat{\Theta}$ em relação a Θ será valorada através de F pelo que é posta em causa a preferência dada ao princípio dos mínimos quadrados.

Entretanto, o desenvolvimento dos métodos iterativos de optimização e os progressos recentes de cálculo automático têm permitido investigar processos resolutivos apropriados a critérios distintos do dos mínimos quadrados [19] [20] utilizando-se para tal, designadamente, a programação linear.

5. CONCLUSÕES

a) O modelo linear tem sido intensamente utilizado nas ciências experimentais e em especial nas ciências de Engenharia podendo talvez indicar-se como principal causa de algumas deficientes aplicações o esquecimento ou a deficiente compreensão de certas hipóteses analisadas por Gauss.

b) A teoria probabilística deste modelo deve-se quase totalmente a Gauss pelo que seria justo atribuir-lhe o nome daquele que, juntamente com Arquimedes e Newton, é considerado um dos três maiores matemáticos de todos os tempos: Karl Friederich Gauss.

REFERÊNCIAS

[1] **Bell, E. T.**, «Men of Mathematics», Vol. II, Penguin, Londres (1953).

[2] **Bell, E. T.**, «Development of Mathematics», 2.ª ed., Mcgraw-Hill, N. Y. (1945).

[3] **Gauss, K. F.**, «Demonstratio nova theorema omnem functionem algebraicam rationalem integram unius variabilis in factores reales primi vel secundi gradus resolvi posse», Universidade de Helmsted, 1799.

[4] **Gauss, K. F.**, «Disquisitiones Arithmeticae», Leipzig, 1801.

[5] **Boscovich**, «De litteraria expeditione per Pontificiam ditionem, et Synopsis amplioris operis, ac habentur plura ejus ex exemplaria etiam sensorum impressa», Bononiensi Scientiarum et Artum Institute Atque Academia Commentarii

tomus IV. 1757 analisado em C. Eisenhart, «Boscovich and the combination of observations», in L. L. Whyte «Roger Joseph Boscovich». Allen & Unwin, London (1961).

[6] **Laplace** «Sur les degrés mesurés des meridiens et sur les longueurs observés sur pendule», Histoire de l'Académie Royale des inscriptions et belles lettres, avec les Mémoires de littérature tirez des registres de cette académie, Année 1789, Mémoires 18-43, Paris (1792).

[7] **Le Gendre, A. M.** «Nouvelles méthodes pour la détermination des orbites des comètes», Paris (1805).

[8] **Gauss, K. F.**, «Theoria motus corporum coelestium in sectionibus conicis solem ambientin», Hamburgo (1809).

[9] **Seal, H. L.**, «The historical development of the Gauss linear model», Biometrika, *54*, 1-24, (1967).

[10] **Plackett, R. L.** «The discovery of the method of least squares», Biometrika, *59*, 239-251 (1972).

[11] **Gauss, K. F.**, «Theoria combinationis observationum erroribus minimis obnoxial», Göttingen (1823).

[12] **Gauss, K. F.** «Supplementium theoriae combinationis observationum erroribus minimis obnoxiae», Göttingen (1828).

[13] **Bravais, A.** «Sur les probabilités des erreurs de situation d'un point», Mém. Acad. Roy. Sci. Inst. France, *9*, 255-332 (1846).

[14] **Schols, Ch. M.** «Over de theorie der fouten in de ruimte en in het platte vlak», Verh, Nederl. Akad. Wetensch., *15*, 1-75 (1875).

[15] **Galton, F.** «Regression towards mediocrity in hereditary stature», J. Anthrop. Inst., *15*, 246--263 (1886).

[16] **Pearson, Karl** «Mathematical contributions to the theory of evolution III, Regression, heredity and panmixia», Phil. Trans. A *187*, 253-318 (1896).

[17] **Daw, R. H. & E. S. Pearson** «Abraham De Moivre's 1733 derivation of the normal curve: a bibliographical note», Biometrika, *59*, 677-680, (1972).

[18] **David, F. N. & J. Neyman**, «Extension of the Markoff theorem on least squares», Stat. Res. Mem., *2*, 105-116 (1938).

[19] **Singleton, R. R.**, «A method for minimizing the sum of absolute values of deviations», Ann. Math. Stat., *2*, 301-310, 1940.

[20] **Harris, T. E.** «Regression using minimum absolute deviations», American Statistician, *4*, 14--15, 1950.

[21] **Bejar, J.** «Regresión en mediana y la programación lineal», Trabajos de Estadística, *7*, 141--158, 1956.

Noticiário

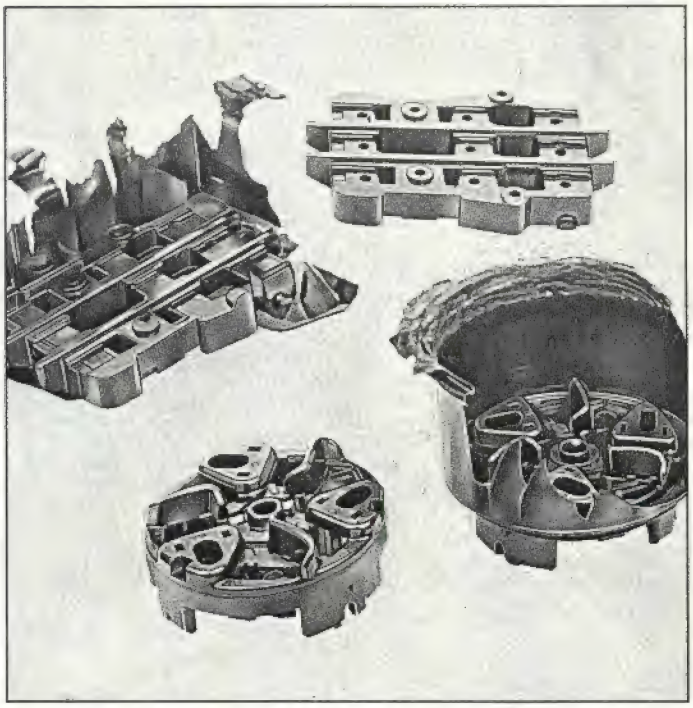
Foi nomeado reitor da Universidade Técnica de Lisboa o professor catedrático do I. S. T. e nosso distinto colaborador, Eng.º Eduardo Romano Arantes e Oliveira, que desde há três anos vinha desempenhando o cargo de vice-reitor desta mesma Universidade.

No acto de posse, que decorreu no Salão Nobre da Escola Superior de Medicina Veterinária, o prof. Arantes e Oliveira proferiu um discurso onde defendeu os seus pontos de vista sobre o ensino superior. Nele acentuou que uma transformação qualitativa da Universidade só é possível se forem removidas algumas dificuldades que hoje nos afectam, tais como a quantidade excessiva de alunos, a sua má preparação aquando da entrada na Universidade e a perigosa tendência por alguns revelada de frequentarem a Universidade *«mais pelo desejo de conquistar uma posição do que por amor à Ciência, a adopção de métodos pedagógicos de rendimento e méritos duvidosos, o oportunismo de muitos, o dogmatismo de alguns e a manipulação política ilegítima dos elementos menos amadurecidos»*. O novo reitor anunciou ainda estar prevista a constituição de um senado universitário e de um conselho científico e pedagógico, presididos pelo reitor e que no próximo ano lectivo irão ser criados cursos de pós-graduação nesta Universidade.

Mais de 15 milhões de horas de trabalho por ano

economiza a indústria de termo-plásticos graças às máquinas +GF+ de decapagem a turbina.

De resto este ano será posta a trabalhar a 500ª máquina +GF+ para rebarbagem de peças termo plásticos.



A introdução de máquinas de decapagem a jacto **+GF+** isentas de ar comprimido substitui o trabalho anual de rebarbamento de termo-plásticos. Não há peça alguma moldada que não possa ser tratada por este processo; grandes, pequenas, mínimas, simples, complicadas ou sensíveis a rotura.

Com a turbina de alto rendimento **+GF+** e granulados convenientes desaparecem totalmente todos os tipos de rebarbas, tanto os muitos finos como os de 3/10 de mm de espessura. Daí resultam peças moldadas limpas com superfícies impecáveis.

Mandem fazer experiências práticas na nossa firma e falem com os nossos especialistas.

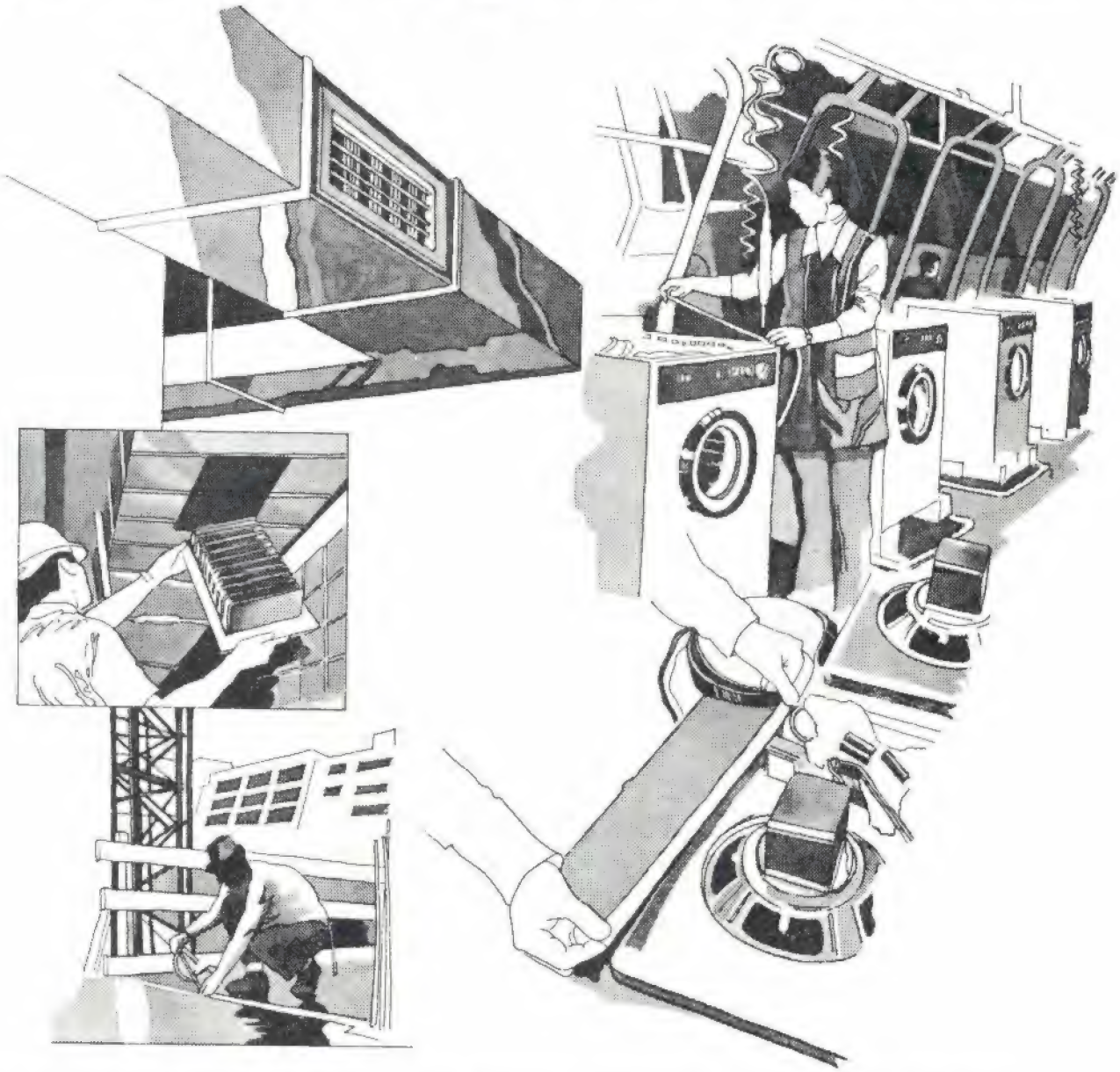
+GF+

Georges Fischer Sociedade Anónima, Schaffhouse (Suiça)

Representante: Sociedade Comercial Romar, Lda., Rua da Boavista, 83-1° Dto, LISBOA - 2 –
Telefone: 603131 – Telex 12698 romar p

SM 1031/5

Tesamoll a fita auto-adesiva para proteger e calafetar.



Há objectos ultra-sensíveis que necessitam da maior protecção.
Tesamoll calafeta e absorve choques e vibrações.
Tesamoll reune a função protectora da espuma sintética às vantagens das fitas auto-adesivas. É mais económica porque dispensa a utilização de colas; basta cortar, separar a folha de protecção e pronto!
Eficiente. Suave, fácil de aplicar e altamente versátil. Tesamoll é ideal para calafetar, amortecer, vibrações e proteger todos os materiais sensíveis durante o transporte e armazenamento.

Tesamoll, uma gama completa; cada variedade um sem número de aplicações para uma quantidade de indústrias.

tesa

DEPARTAMENTO INDÚSTRIA

Tesa, sempre a solução do seu caso.

PARA MAIS INFORMAÇÕES CONSULTE O DEPARTAMENTO TESA DA BEIERSDORF PORTUGUESA, LDA.
Est. de Barcarena – Queluz de Baixo Tel. 95 61 71 ou Delegação no Norte – R. Gonçalo Sampaio, 164-178 – Porto Tel. 69 11 53/4/5

NÚMERO 444 NOVEMBRO DE 1977 ANO LII VOLUME XXXIX

C. D. U. 697.7:621.47:517

Métodos de simulação numérica de colectores solares planos

E. MALDONADO
E. OLIVEIRA FERNANDES (*)

RESUMO

A utilização da energia solar em Portugal ainda não entrou na era tecnológica. Muitos são os argumentos favoráveis ao desenvolvimento de colectores solares, nomeadamente dos colectores solares planos, porquanto são tecnológica e economicamente os mais acessíveis. Centenas de protótipos e de patentes no Mundo e outros tantos processos construtivos sugerem a necessidade de um programa de simulação do comportamento dinâmico dos colectores para efeitos de previsão e optimização do seu funcionamento.

Neste artigo comparam-se três modelos de simulação, um permanente e dois não-permanentes, confrontando-se os respectivos resultados com os obtidos experimentalmente no banco de ensaios.

ABSTRACT

In Portugal, the technological applications of solar energy haven't practically yet been develloped. There are many reasons that favour the devellopment of solar collectors, namely flat plate collectors, since these ones are cheaper and technologically simpler. Hundreds of prototypes and patents all over the world and equal number of manufacturing methods suggest the need of a computer program, simulating the dynamic behaviour of the collectors, in order to make a prediction and a optimization of their performance.

In this paper, three models simulating a collector, a permanent and two non-permanent ones, are compared both with one another and with the results measured in an experimental facility.

1 — INTRODUÇÃO

Ao contrário de muitos outros países como Israel e o Japão, onde é enorme a divulgação dos dispositivos de captação e utilização da energia solar ou, como na Suíça, onde se assiste ao desenvolvimento de todo um programa tendente à utilização racional da energia solar aplicada à habitação, sobretudo no binómio construção-conforto, a utilização da energia solar em Portugal ainda não viu chegar a sua era tecnológica. Para além do aproveitamento natural na agricultura, nas salinas e nas praias, pouco ou nada se tem feito no nosso país em favor do desenvolvimento da utilização da energia solar por via tecnológica.

Algumas iniciativas no LNEC, uma década atrás, e ultimamente no âmbito da Direcção Geral dos Combustíveis (GTES — Grupo de Trabalho sobre Energia Solar), têm esbarrado com a indiferença e a desconexão dos serviços responsáveis do Estado.

Entretanto, uma multidão de razões de naturezas energética e económica, tais como o aligeirar da dependência energética do exterior, a diversificação das formas disponíveis de energia, a busca de formas de energia não poluentes e a inacessibilidade de certos locais a redes de distribuição de energia eléctrica, sugere o desenvolvimento urgente de novos processos de aprovisionamento energético do tipo solar, eólico ou geotérmico.

É óbvio que a estratégia do desenvolvimento de colectores solares será, em Portugal, necessariamente diferente da adoptada noutros países. Ela deverá orientar-se no sentido de ter como prioritária a utilização da energia solar para aquecimento de águas sanitárias e, posteriormente, a aplicação ao conforto e à secagem de produtos agrícolas.

A iniciativa do arranque de um qualquer programa nesse sentido não pode, porém, ser deixado apenas ao sector privado que, movido por objectivos meramente comerciais e de lucro, invada o país com colectores solares como se de um vulgar produto de consumo se tratasse.

Ao Estado caberá o papel percursor e dinamizador, aglutinando num programa coerente os centros

(*) Centro de Estudos de Engenharia Mecânica da Universidade do Porto (Núcleo de Poluição e Fontes de Energia).

Manuscrito recebido para publicação em 13/4/77.

de desenvolvimento e projecto por um lado, e os serviços de aplicação por outro. Pensa-se, quanto aos primeiros, na Universidade, por exemplo, e, quanto aos segundos, nos Serviços de Fomento da Habitação, Construções Escolares, etc.

Não é que se pretenda ignorar a história das utilizações da energia solar no exterior mas, bem ao contrário, quer-se acreditar que há algo de nacional a fazer na matéria, com repercussões evidentes no património tecnológico e científico português.

Este artigo, que põe em evidência a possibilidade de previsão e simulação das condições de funcionamento de uma qualquer instalação de colectores solares planos, e que foi preparado entre nós e testado numa instalação solar na Suíça, pretende constituir um modesto exemplo da capacidade da Universidade em desempenhar um papel activo e imediato no arranque que, em moldes sólidos e consistentes, se deseja venha a estabelecer-se em breve para um programa de utilização da energia solar em Portugal.

2 — MODELOS DE SIMULAÇÃO DE COLECTORES SOLARES PLANOS

Da vasta gama de colectores solares existentes são, sem dúvida, os colectores planos os mais divulgados, certamente devido à sua construção mais simples e ao seu mais baixo custo.

Qualquer colector deste tipo, por mais simples que seja, captará sempre uma certa quantidade de energia. No entanto, pequenas modificações de estrutura ou uma mudança nos materiais utilizados na sua construção podem conduzir a uma melhoria de rendimento da captação, pelo que se impõe a sua optimização, não só em termos de uma maior captação de energia, como também no aspecto económico da justificação do investimento.

Daqui decorre naturalmente a necessidade de lançar mão de modelos matemáticos que produzam as condições de funcionamento dos colectores planos, de modo a permitir apreciar a influência no seu comportamento dos factores apontados, entre outros. Acresce a utilidade destes modelos na previsão da quantidade de energia que poderá ser captada por um dado colector, uma vez conhecidos os dados meteorológicos do local.

Distinguiremos entre os modelos matemáticos permanentes e os não-permanentes:

— modelos permanentes — em que se estuda o colector supondo constantes no tempo as condições exteriores (temperatura ambiente, temperatura de entrada do fluido no colector, radiação solar, etc.)
— modelos não-permanentes — onde o estudo se faz tendo em conta a evolução contínua das condições exteriores ao longo do tempo.

A principal diferença no tratamento destes dois tipos de modelos reside no facto de no primeiro não ser necessária a consideração da capacidade calorífica do colector.

Serão aqui tratados, além de um modelo permanente, dois modelos não-permanentes: o *«one-node capacitance»*, onde a capacidade calorífica aparece concentrada num único ponto, sendo o colector tratado globalmente, e o *«multinode capacitance»*, onde a capacidade é repartida pelos diferentes elementos que constituem o colector, os quais são considerados separadamente.

2.1 — ESQUEMA TÉRMICO GERAL DE UM COLECTOR

Um colector solar plano é basicamente constituído (fig. 1 a) por uma placa metálica pintada com uma cor escura cuja função é captar por absorção a maior fracção possível da energia solar incidente sobre a placa. Em contacto com esta, directamente ou no interior de tubos intimamente ligados à placa, circula o fluido transportador do calor.

Todo o conjunto placa-tubos é encerrado numa caixa, sendo tomadas todas as precauções para diminuir as perdas de calor para o exterior. Para isso enche-se a caixa, entre a placa colectora e o fundo, com uma matéria isolante, enquanto a parte superior é coberta por uma ou mais placas de material transparente (vidro, plástico, etc.).

O esquema térmico correspondente a um colector deste tipo, suposto coberto com duas placas, pode ser representado conforme mostra a fig. 1 b.

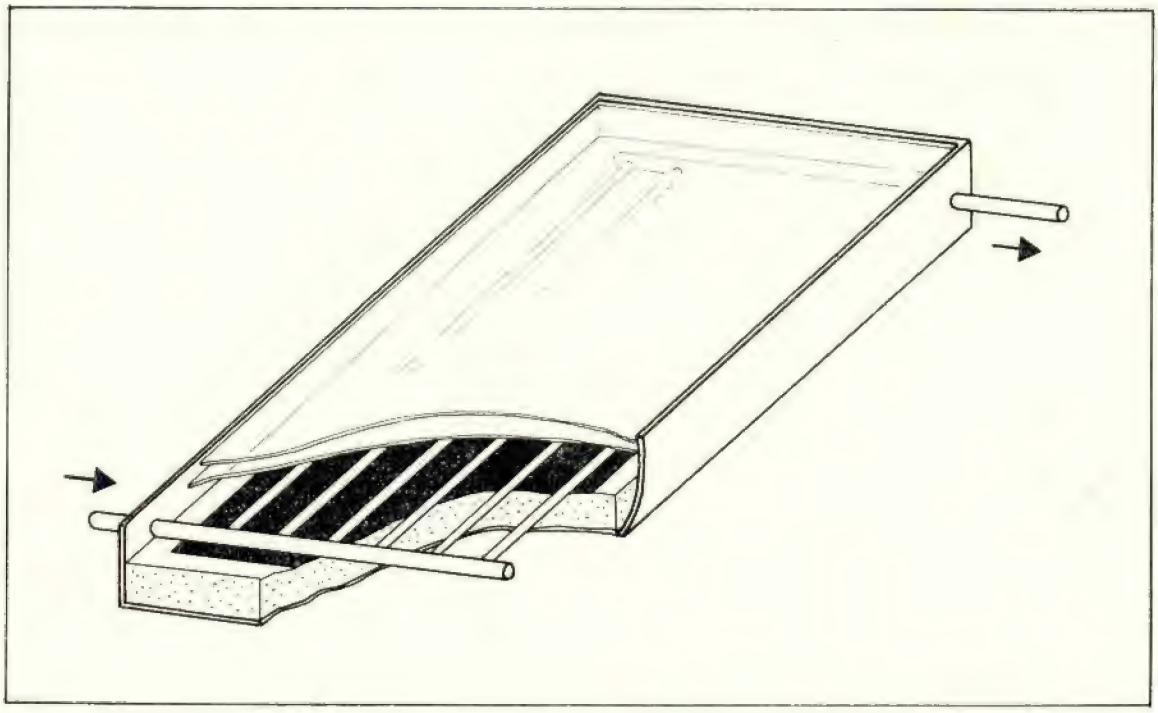
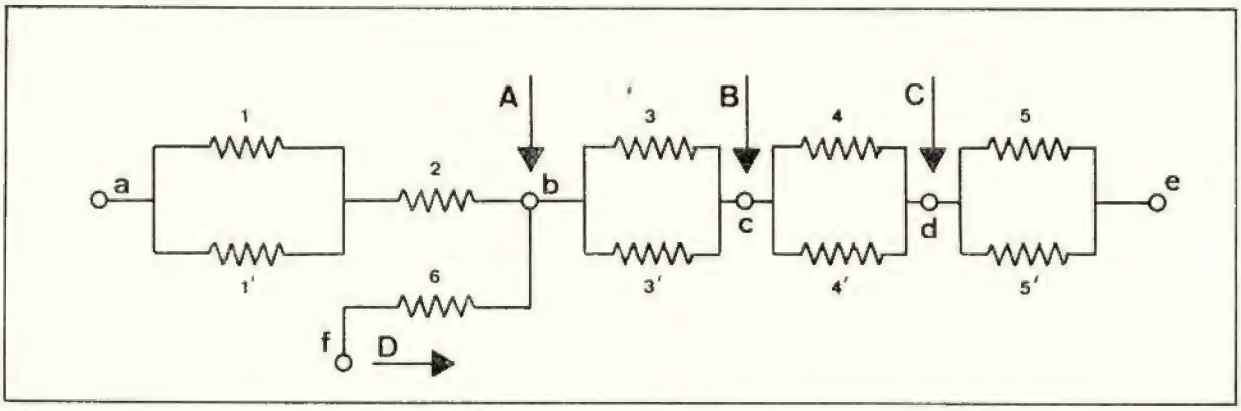


Fig. 1-a



Meios

a — ambiente exterior	— temperatura	T_a
b — placa metálica	— »	T_p
c — 2.ª placa de vidro	— »	T_{v2}
d — 1.ª » » »	— »	T_{v1}
e — ambiente exterior	— »	T_a
f — fluido transportador de calor	— »	T_f

Potências

A — calorífica absorvida por b — $\dot{q}_a$

B — » » » c — $\dot{q}_{a2}$

C — » » » d — $\dot{q}_{a1}$

D — » » » f — $\dot{q}_u$

Resistências térmicas

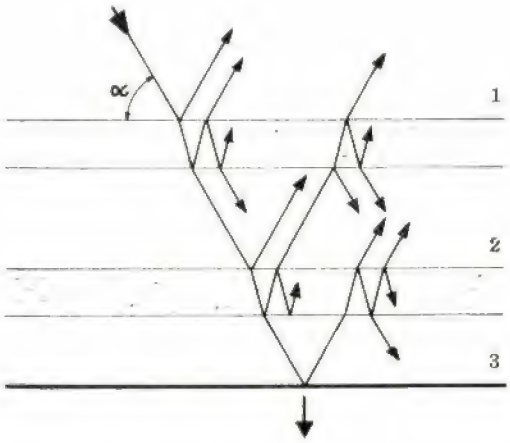
1 — de convecção na interface isolamento-ambiente
1' — de radiação » » » »
2 — de condução no isolamento
3 — de convecção no espaço entre a placa metálica e o 2.º vidro
3' — de radiação no espaço entre a pl. metálica e o 2.º vidro
4 — de convecção entre as duas placas de vidro
4' — de radiação entre as duas placas de vidro
5 — de convecção na interface vidro-ar ambiente
5' — de radiação » » » » »
6 — equivalente entre a placa metálica e o fluido

Fig. 1-b

As potências caloríficas $\dot{q}_p$, $\dot{q}_{a1}$ e $\dot{q}_{a2}$ podem ser calculadas [1] a partir do conhecimento das intensidades de radiação directa ($\dot{q}_{di}$) e difusa ($\dot{q}_{df}$) incidentes no colector através de relações do tipo

$$\dot{q} = R_1 \, \dot{q}_{di} + R_2 \, \dot{q}_{df}$$

em que R_1 e R_2 são coeficientes que são função das características dos materiais envolvidos e das suas dimensões, e têm em conta os fenómenos de reflexão, absorção e transmissão que se passam no sistema de cobertura (fig. 2).



1 — placa transparente superior
2 — placa transparente inferior
3 — placa absorvente

Fig. 2

A diferença entre R_1 e R_2 é devida à natureza das radiações: enquanto a directa se apresenta segundo um ângulo α muito bem definido pela posição do sol, a difusa apresenta-se simultaneamente segundo todas as direcções dando, portanto, uma relação diferente entre as energias absorvidas e incidente.

2.2 — ESTABELECIMENTO DO MODELO PERMANENTE

No modelo permanente [2] estabelece-se o equilíbrio das energias recebida e cedida pela placa, desprezando-se, por serem muito pequenas, as absorvidas nas placas transparentes do sistema de cobertura.

O balanço da energia referido à unidade de área conduz então a

$$\dot{q}_u = \dot{q}_a - K \, (T_p - T_a)$$

em que $K = K_1 + K_2$

K_1 — coeficiente global de transferência de calor pela cobertura

K_2 — coeficiente global de transferência de calor pelo isolamento

K_1 e K_2 são funções das diferentes resistências térmicas atrás apontadas.

A temperatura da placa metálica é uma função do ponto, sendo menor nas zonas de contacto placa-tubo do que nos intervalos entre os tubos (fig. 3).

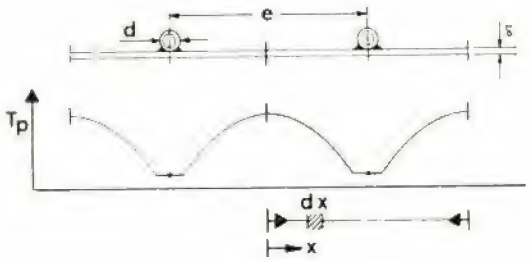


Fig. 3

Cada tubo receberá a energia captada pela placa na região assinalada na fig. 3. Isolando um elemento da placa (dx), e fazendo o balanço das energias, obtém-se a equação diferencial

$$\frac{d^2 T_p}{dx^2} = \frac{K}{\lambda \delta} \left(T_p - T_a - \frac{\dot{q}_a}{K} \right)$$

que deve ser integrada satisfazendo às condições:

$$x = 0 \Longrightarrow \frac{d\,T_p}{dx} = 0$$

$$x = \frac{e - d}{2} \Longrightarrow T = T_t$$

em que

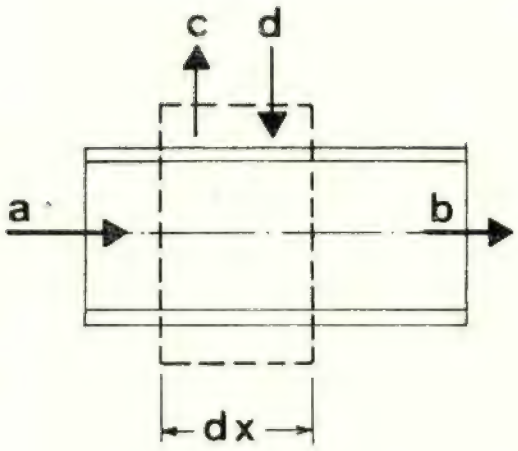
T_t — temperatura do tubo
e — distância entre-eixos de dois tubos consecutivos
d — diâmetro exterior dos tubos
λ — conductibilidade térmica da placa
δ — espessura da placa metálica

A quantidade de calor absorvida pelo fluido em cada tubo será a soma da energia transferida da placa e da energia captada directamente pelo tubo será dada pela equação

$$\dot{q}_u = 2 \left[- \lambda \, \delta \, \frac{d\,T_p}{dx} \right]_{x = \frac{e-d}{2}} + d \left[\dot{q}_a - K(T_t - T_a) \right]$$

cuja solução conduz a

$$\dot{q}_u = F \left[\dot{q}_a - K(T_t - T_a) \right]$$



$$a = -\lambda\delta \frac{dT}{dx} \qquad c = K\left(T_p - T_a\right) dx$$

$$b = -\lambda\delta \frac{d}{dx}\left(T + \frac{dT}{dx} dx\right) \qquad d = \dot{q}_a \, dx$$

Fig. 4

sendo (fig. 4)

$$F = 2\,\frac{\operatorname{th}\left[m\,\frac{(e-d)}{2}\right]}{m\,e} + \frac{d}{e}$$

onde

$$m^2 = \frac{K}{\lambda\,\delta}$$

e em que o factor F, aqui calculado para o tipo de placa representado atrás, pode ser calculado para outras variantes construtivas sem prejuízo da validade de todo o resultante tratamento.

Por seu turno, a temperatura dos tubos é função da temperatura do fluido que circula no seu interior, a qual aumenta gradualmente no sentido do escoamento.

Desprezando a resistência térmica de condução através do tubo, já que o material de que é constituido é de um modo geral bom condutor de calor e a espessura do tubo é pequena, a única resistência à passagem de calor do tubo para o fluido está ligada à convecção interior. Assim

$$\dot{q}_u = \alpha\,\frac{\pi\,d_i}{e}\left(T_i - T_f\right)$$

em que

d_i — diâmetro interior do tubo
α — coeficiente de transferência de calor por convecção no interior dos tubos

Consegue-se então obter

$$\dot{q}_u = F'\left[\dot{q}_a - K\left(T_f - T_a\right)\right]$$

$$F' = \frac{F\,\alpha\,\pi\,d_i}{K\,e\,F + \alpha\,\pi\,d_i}$$

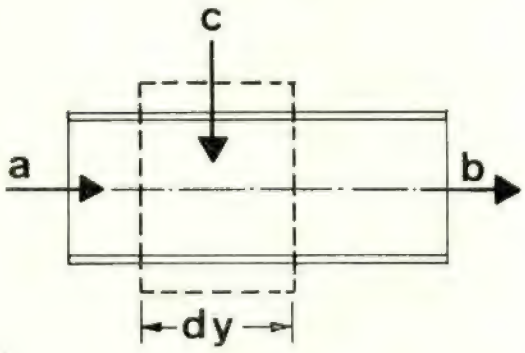
Se fizermos agora o balanço para um elemento do tubo, tem-se (fig. 5)

$$\dot{q}_u = \frac{\dot{M}\,c_p}{e}\,\frac{dT_f}{dy}$$

em que $\dot{M}$ — caudal de fluido por tubo
c_p — calor específico do fluido.

Com o valor de $\dot{q}_u$ anteriormente calculado, e sabendo que, para $y = 0$ é $T_f = T_{fe}$ (T_{fe} — temperatura do fluido à entrada no colector), pode-se determinar a distribuição da temperatura do fluido ao longo de cada tubo:

$$T_f = T_a + \frac{\dot{q}_a}{K} - \frac{1}{K}\left[\dot{q}_u - K\left(T_{fe} - T_a\right)\right] \cdot e^{-\frac{F'\,K\,e\,y}{\dot{M}\,c_p}}$$



$$a = \dot{M}\,c_p\,T_{fi} \qquad c = \dot{q}_u\,e\,d_j$$

$$b = \dot{M}\,c_p\left[T_{fi} + \frac{dT_{fi}}{d_j}\,d_j\right]$$

Fig. 5

Por outro lado, sendo o fluxo médio

$$\dot{q}_u = \frac{1}{l}\int_0^l \dot{q}_u\,(y)\,dy$$

em que l é o comprimento dos tubos, é possível escrever

$$\dot{q}_u = F_r \left[\dot{q}_a - K \left(T_{fe} - T_a \right) \right]$$

com

$$F_r = \frac{\dot{M}\, c_p}{e\, l\, K} \left(1 - e^{-\frac{F\, K\, e\, l}{\dot{M}\, c_p}} \right)$$

Daqui se conclui que podemos determinar a energia recolhida por um colector se conhecermos alguns parâmetros fáceis de determinar, os quais são independentes do próprio colector:

— quantidade de energia incidente no colector
— temperatura ambiente
— temperatura do fluido à entrada no colector.

2.3 — MODELOS NÃO-PERMANENTES

O modelo permanente não entra em consideração com a inércia térmica do colector, isto é, mudadas subitamente as condições de funcionamento, a sua resposta é instantânea (fig. 6), contrariamente ao que se verifica na realidade. Nos modelos não-permanentes [3] há que considerar que uma parte da quantidade de calor recebida pelo colector vai ser absorvida por este para modificar o seu próprio nível de temperatura. Assim, e para o modelo «*one-node capacitance*», a equação respectiva passa a traduzir o seguinte princípio de conservação:

Energia Absorvida — Energia útil — Energia de perdas = Energia Armazenada

$$\dot{q}_a - \left[\dot{q}_u + K \left(T_p - T_a \right) \right] = C_a \frac{\Delta T}{\Delta t}$$

em que

ΔT — variação da temperatura do colector (referida à placa)
Δt — intervalo de tempo considerado
C_a — capacidade calorífica do colector por unidade de área

Por se supor toda a capacidade calorífica do colector concentrada ao nível da placa metálica, ter-se-á

$$C_a = \sum_i \xi_i\, C_{ai}$$

em que C_{ai} é a capacidade calorífica de cada elemento do colector e ξ_i é um coeficiente que traduz a variação de temperatura de cada elemento (ΔT_i) relativamente à variação da temperatura da placa (ΔT)

$$\xi_i = \frac{\Delta T_i}{\Delta T}$$

O cálculo da energia de perdas continua a ser feito pelo mesmo método do modelo permanente, pois no seu estudo não se introduziu nenhuma limitação quanto à equação global de balanço na energia.

No «*multi-node capacitance*», cada elemento do colector é tratado separadamente, conduzindo, portanto não a uma equação mas a um sistema de equações, tantas quantos os elementos considerados.

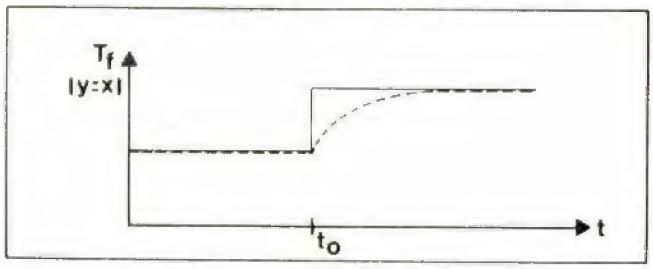


Fig. 6

——— modelo permanente
..... comportamento real
t_o instante em que se introduz uma alteração nas condições

Este modelo poderá ser tão preciso quanto se pretender. O caso mais simples será o que considera o princípio de «uma placa — um elemento», enquanto que em sistemas mais complexos cada placa é divi-

dida em zonas, sendo cada uma destas tomada como um elemento.

Para o caso mais simples ter-se-á um esquema correspondente ao dos casos anteriores em que, para cada nodo j, o balanço da energia tem em conta as trocas com os nodos j+1 e j−1 vizinhos, bem como as energias absorvidas ou retiradas nesse nodo. Ter-se-á, então a equação

$$C_{aj}\frac{\Delta T_j}{\Delta T} = K_{j,j-1}(T_j - T_{j-1}) + K_{j,j+1}(T_j - T_{j+1}) + \dot{q}_{aj}$$

Uma vez que há, em cada caso, n+3 nodos, sendo n o número de placas transparentes do sistema de cobertura e correspondendo os restantes três nodos à placa colectora, aos tubos com o fluido e à matéria isolante, obter-se-á um sistema de n+3 equações cuja resolução obriga a um método iterativo necessariamente mais complexo que o exigido pelos modelos anteriores.

3 — VERIFICAÇÃO EXPERIMENTAL

A verificação da validade dos modelos atrás apresentados passou pela sua aplicação a uma instalação de experimentação de colectores solares planos em funcionamento. Os dados específicos desta instalação foram introduzidos nas equações que traduzem os modelos, tendo sido possível confrontar os resultados da resolução das equações com os valores obtidos experimentalmente.

3.1 — DESCRIÇÃO DA INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL

Trata-se de uma instalação bastante simples constituida por 4 colectores em série, inclinados a 40° relativamente à horizontal, orientados a sul e colocados no telhado de uma residência situada nos arredores de Genève (Suíça).

Cada um deles tem 8 tubos dispostos horizontalmente. Os 4 tubos inferiores são percorridos num mesmo sentido pela água mais fria, enquanto os 4 tubos superiores são percorridos no outro sentido pela água mais quente.

Nos colectores, que têm um sistema de cobertura formado por 2 placas de vidro, a placa colectora faz pregas que abraçam os tubos onde circula a água (fig. 8). A placa é revestida por tinta selectiva.

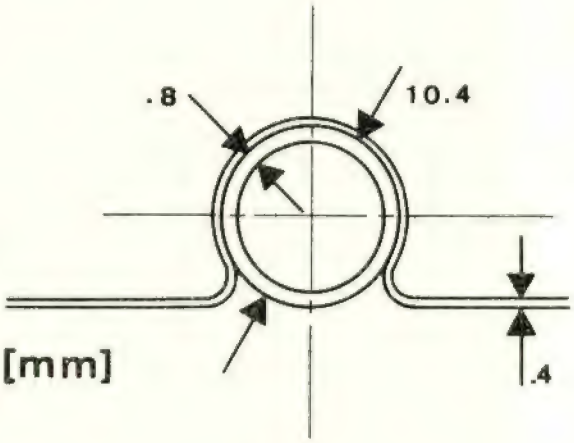


Fig. 8

A circulação da água é assegurada por uma bomba, sendo o caudal medido continuamente e com boa precisão. Toda a tubagem está isolada termicamente.

Nos pontos 1 e 2 (fig. 7) existem termopares para a determinação das temperaturas de entrada e saída da água dos colectores.

Um solarímetro colocado paralelamente aos colectores permite a determinação da radiação global incidente, e um termopar, devidamente protegido da radiação e de movimentos de convecção, mede a temperatura ambiente.

Um anemómetro determina a velocidade do vento.

A água, após sair do colector, é introduzida num depósito acumulador, donde sai também a que vai entrar nos colectores (fig. 9). Do depósito, e através dum circuito independente, sai a água quente para as diferentes utilizações.

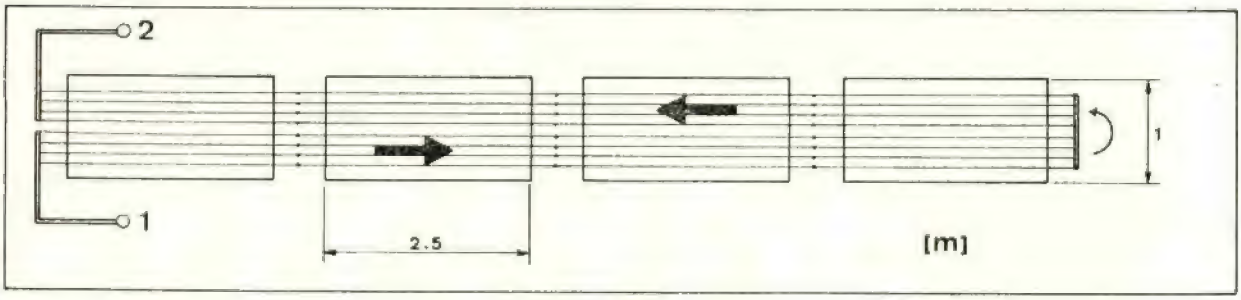


Fig. 7

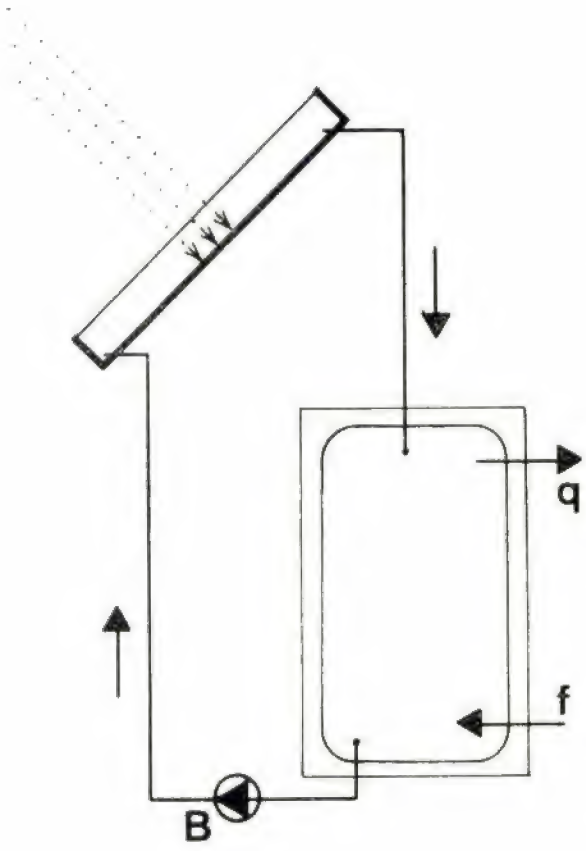


Fig. 9

B — bomba que assegura a circulação
q — saída de água quente
f — entrada de água fria

3.2 — CONDIÇÕES DE APLICAÇÃO DOS MODELOS

A comparação entre o comportamento previsto pelos modelos matemáticos e o comportamento real do colector foi feito pela análise da temperatura de saída da água do colector.

Foram introduzidos no programa, como dados, os valores da temperatura de entrada da água no colector, da temperatura ambiente, da radiação global incidente, da velocidade do vento (este para o cálculo do coeficiente de convecção no exterior do colector) e do caudal fornecido pela bomba.

A evolução ao longo do dia dos valores dessas diferentes grandezas foi feita por leitura contínua, sendo transpostos para o programa de 4 em 4 minutos, período este escolhido tendo em conta a lei de variação dessas grandezas e o tempo de resposta do colector.

Para cada período comparou-se a temperatura real de saída da água do colector com as que eram previstas pelos diferentes modelos.

3.3 — RESULTADOS

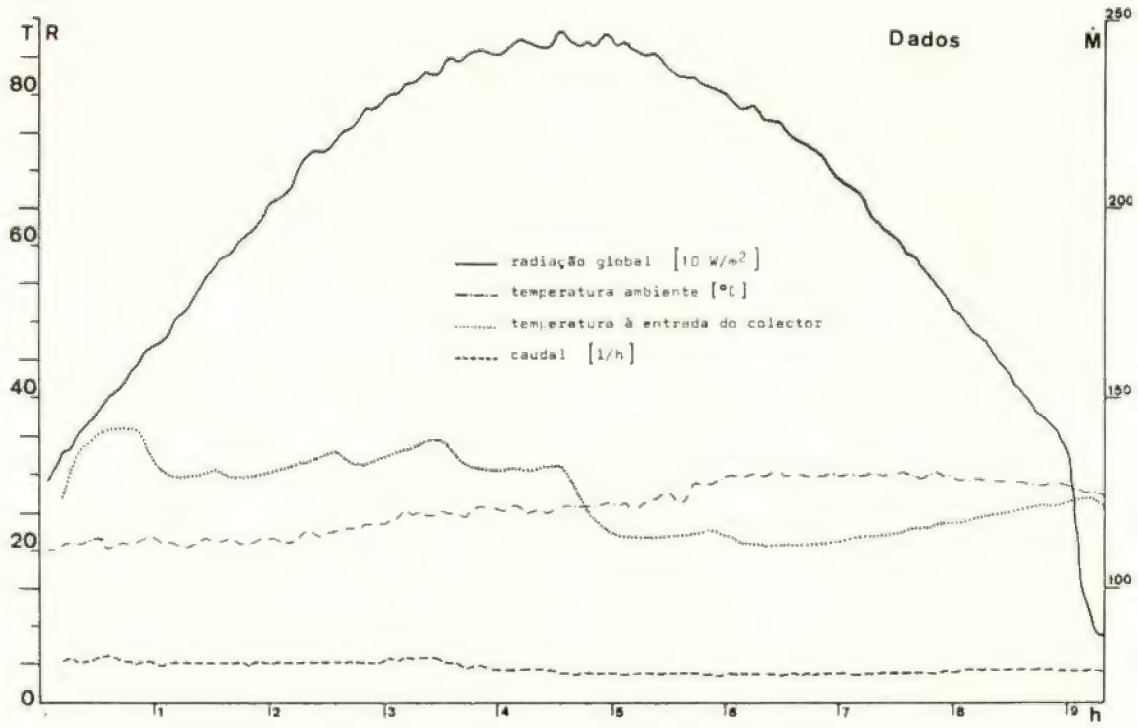
A comparação dos valores atrás referidos foi traduzida em curvas sendo, em cada caso, acompanhadas pela evolução das grandezas que entram como dados.

Foram seleccionados os resultados obtidos em dois dias típicos: um com céu limpo (fig. 10) e outro com passagem de nuvens a partir das 11 horas (fig. 11).

No primeiro caso, em que o caudal foi mantido sensivelmente constante, a temperatura ambiente aumenta gradualmente até às 15 horas, hora a que se estabiliza até ao fim do ensaio.

Por sua vez, no segundo caso foram efectuadas variações bruscas no caudal da bomba, conforme se pode ver no respectivo gráfico, e a temperatura ambiente manteve-se sensivelmente constante a menos das naturais flutuações de pequena amplitude.

Quer num caso quer noutro, a temperatura de entrada da água no colector sobe gradualmente em consequência da recirculação no circuito (aumento gradual da temperatura da água no depósito), sofrendo descidas mais ou menos rápidas quando entra água fria no depósito devido à utilização da água quente nele contida.


Dados
T R
Ṁ
80
60
40
20
0
250
200
150
100
radiação global [10 W/m²]
temperatura ambiente [°C]
temperatura à entrada do colector
caudal [l/h]
1
2
3
4
5
6
7
8
9
h

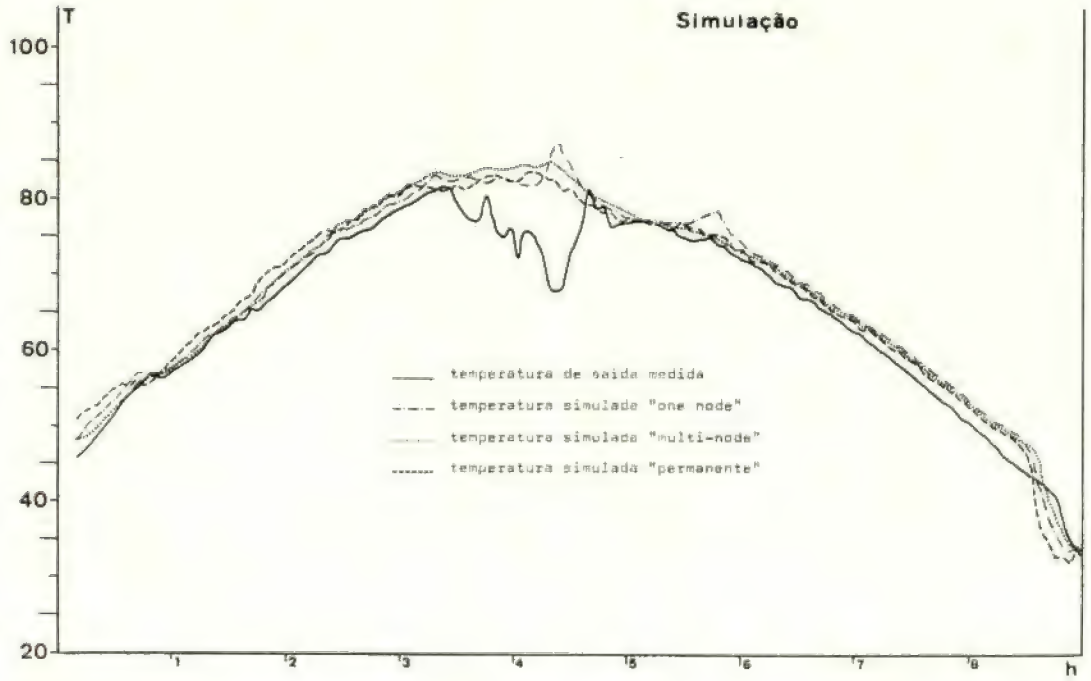
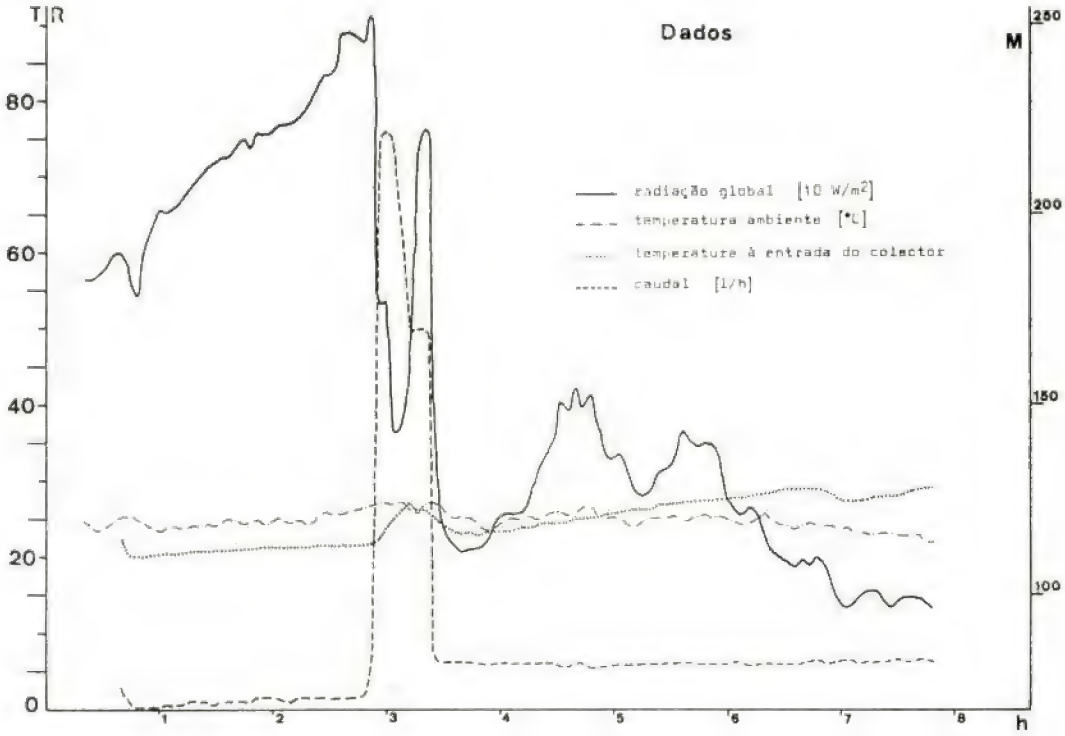

Simulação
T
100
80
60
40
20
temperatura de saída medida
temperatura simulada "one node"
temperatura simulada "multi-node"
temperatura simulada "permanente"
1
2
3
4
5
6
7
8
h

Fig. 10


Dados
T|R
M
80
60
40
20
0
250
200
150
100
radiação global [10 W/m²]
temperatura ambiente [°C]
temperatura à entrada do colector
caudal [l/h]
1
2
3
4
5
6
7
8
h

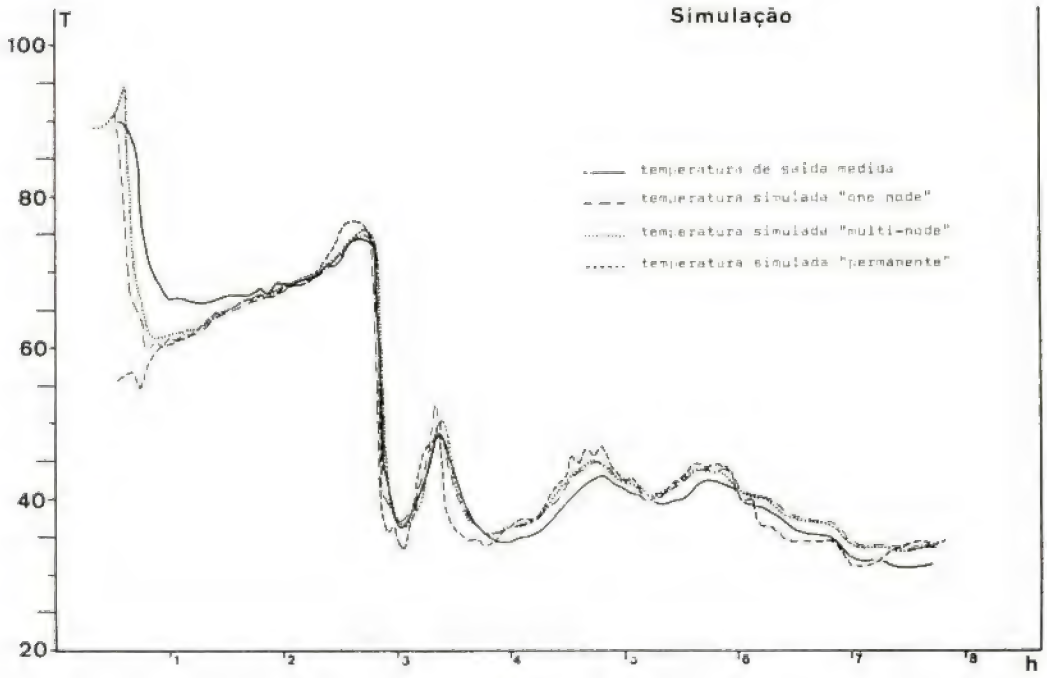

Simulação
T
100
80
60
40
20
temperatura de saída medida
temperatura simulada "one node"
temperatura simulada "multi-node"
temperatura simulada "permanente"
1
2
3
4
5
6
7
8
h

Fig. 11

Verifica-se que, dum modo geral, qualquer dos modelos segue com boa aproximação os resultados reais, a menos de zonas especiais em que o modelo permanente, dado o grande efeito da capacidade calorífica nessas zonas, não consegue reproduzir o comportamento do colector. Tal pode ser visto claramente no período da curva correspondente ao segundo dia (fig. 11), imediatamente após o início do funcionamento da bomba. Aí o modelo permanente não entra em conta com o nível de temperatura mais elevado em que se encontra o colector, provocando um desfazamento que, no entanto, é rapidamente compensado.

Na curva da fig. 10 verifica-se um desfazamento importante na zona central, que é devido provavelmente a fenómenos de dilatação no colector os quais provocam perda de contacto entre a placa e os tubos, fenómenos esses que não são contemplados pelo programa.

Dados os factos expostos, conclui-se que o modelo permanente simula bastante bem o comportamento de um colector, a menos das zonas referidas, e deve portanto ser o escolhido dado que exige muito menos trabalho de computação que os restantes. Do mesmo modo quanto aos modelos não-permanentes, que só se devem utilizar quando o modelo permanente se mostrar insuficiente, as precisões do «multi-node» e do «one-node» são muito semelhantes, pelo que não é compensador recorrer ao modelo mais complexo dado o maior volume de computação exigido por este.

4 — CONCLUSÃO

Dos resultados obtidos verifica-se a qualidade dos modelos para a simulação e previsão dos resultados experimentais, apesar de neles ainda existirem alguns pormenores a solicitar um estudo mais aprofundado.

Dispõe-se, pois, dum instrumento de cálculo que não será conveniente desprezar ou ignorar em qualquer acção de programação do desenvolvimento das aplicações da Energia Solar em Portugal, tanto mais que os modelos aqui referidos apresentam uma grande versatilidade na sua aplicação.

Como linhas de força para estudos futuros em que poderão ser utilizados apresenta-se a optimização de alguns parâmetros, tais como

— vantagens e desvantagens do uso da pintura selectiva

— processos de isolamento, com possível recurso a materiais nacionais (cortiça?)

e ainda a sua integração no estudo de instalações mistas de aquecimento combinado solar e eléctrico e a optimização desses sistemas integrados.

5 — AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi integrado no âmbito do programa do Núcleo de Poluição e Fontes de Energia do Centro de Estudos de Engenharia Mecânica da Universidade do Porto (INIC) e foi possível graças ao apoio do presidente da École Polytechnique Féderale de Lausanne (Suíça) e à colaboração do Institut de Thérmique Appliquée (Prof. Suter) da mesma Escola, para quem vão os nossos melhores agradecimentos.

6 — REFERÊNCIAS

[1] — **Whillier, A** — Solar Energy Collection, and its Utilization for House Heating, Sc. D. Thesis, MIT, 1953.

[2] — **Duffie Beckman** — Solar Energy Thermal Processes, John Wiley & Sons, 1974.

[3] — **Klein** — Effects of thermal capacitance upon the perfomance of flat-plate solar collectors MSc Thesis, Univ. of Wisconsin, 1973.

técnica

REVISTA DE ENGENHARIA

associação dos estudantes do instituto superior técnico
Av. Rovisco Pais — Lisboa 1 — Portugal — Telefone 88 93 23 — Telegramas AEIST

TABELA DE PREÇOS DE ANÚNCIOS

ADVERTISEMENT RATES

	1 **página** page	1/2 **página** page	1/4 **página** page
2.ª e 3.ª capas 2nd & 3rd cover	5000$00	4000$00	2500$00
4.ª capa 4th cover	6000$00	—	—
Última página antes do texto Last page before text	4000$00	—	—
Páginas intercaladas no texto Pages in text	3500$00	2500$00	2000$00
Qualquer outra página Any other page	3000$00	2000$00	1500$00

Publicidade redigida — Agravamento de 100 %
Editorial advertising — 100 % more

Encartes — Por cada folha tamanho A4 será cobrado o preço de 1 página.
Inserts — For each sheet A4 (297×210 mm) the price of one page.

Descontos: 5 números 10 %
Discounts: 10 insertions 20 %

Anúncios a cores: mais 1 500$00
Colour advertisements: plus
por cada cor
per colour

Os anúncios são pagos depois da publicação.
Advertisements are paid after publication.

1. **Tiragem:** 3000
   Circulation:

2. **Línguas utilizadas na revista: Português, Inglês e Francês**
   Languages used in our journal: Portuguese, English and French

3. **Tipo de leitores: Engenheiros e estudantes de engenharia**
   Type of readershipe: Engineers and engineering students

4. **Periodicidade: Mensal (excepto Agosto e Setembro)**
   Frequency: Monthly (except August and September)

5. **Tipo de impressão: Tipografia. Anúncios em offset**
   Screen: 120. Printing process: Typography. Advertisements in offest

6. **Mancha:** 16,5×25 cm
   Type area:

7. **N.º de colunas:** 2.
   No. of columns:
   Altura da coluna: 25 cm
   Column depth:
   Largura da coluna: 8 cm
   Column width:

8. **Material de impressão usado: Qualquer**
   Press material required: Any

9. **Número corrente de páginas:** 60
   Usual number of pages:

10. **Cores possíveis: Quaisquer**
    Colours available: Any

11. **Comissão de agência:** 20 %
    Agent comission:

MAGUE

«1 dos 6 Guindastes de 100 t×30 m/6 t×55 m fornecidos para os Estaleiros Navais da Lisnave em Lisboa e da Setenave em Setúbal.»

PONTES ROLANTES, GUINDASTES E APAR. DE ELEVAÇÃO ESPECIAIS	*Projecto e fabrico*
TURBINAS HIDRÁULICAS	*Fabrico segundo licença de A. C. M. de Vevey, S. A.*
TURBINAS A VAPOR	*Fabrico segundo licença de Brown Boveri, Cie.*
CALDEIRAS A VAPOR	*Projecto e fabrico segundo licença de Foster Wheeler, Co.*
EQUIPAMENTOS E INSTALAÇÕES INDUSTRIAIS	

CONSTRUÇÕES METALOMECANICAS **MAGUE** S.A.R.L

ALVERCA DO RIBATEJO — PORTUGAL

PÓRTICOS «CRENDON»

De pré-fabricação total, montagem rapidíssima feita pelas n/ equipas especializadas e de aproveitamento total de todo o espaço em altura visto não existirem linhas de asnas.

A mais vasta gama em pré-fabricados de betão.

Pavimentos, coberturas, asnas, perfis especiais, «post-esforço Losinger», pontões, vigas de grande vão, pórticos «Crendon», pavimento «Trief», protecção de segurança «Trief», mosaicos, tubos, blocos «Leca», espaçadores de betão, estacas para vinhas e pomares e pré-fabricação total ou parcial

Fábricas em: Lisboa, Leiria, Lagos, Guarda e Moita.

Sede: Av. Est. Unidos da América, 100-5.º Dt.º — Lisboa-5
Telefones — Serviços Administrativos: 77 48 32 - 77 29 53 • Telex: 18373 NOVOBA P
Serviços Técnicos: 89 41 16 7 8 - 89 93 31 2

MEXIA HEITOR E BRASÃO FARINHA

TABELAS PARA O CÁLCULO DO BETÃO ARMADO

TECNICA

revista da associação dos estudantes do Instituto Superior Técnico

LISBOA

FANAFEL

FÁBRICA NACIONAL DE FELTROS INDUSTRIAIS
SOCIEDADE LIMITADA

TELEF. 5 20 91/2/3 — OVAR - PORTUGAL — TELEG. FELTROS

FELTROS TECIDOS
TECIDOS FILTRANTES E INDUSTRIAIS

de fibras naturais ou sintéticas, puras ou em mistura
em qualquer formato e dimensão
para

Indústria papeleira
Pastas para papel
Fibrocimento
Curtumes
Industriais têxteis
Estamparia
Acabamentos
Lavandarias
Hospitais e Hotéis
Lonas em sintético

Correias transportadoras
Indústrias químicas
Filtração de água
Cervejas
Refrigerantes
Lacticínios
Azeite e produtos oleosos
Produtos gordurosos
Geleias

Vinhos
Açúcar
Farinhas alimentares
Sabões e detergentes
Cerâmicas
Captação e recuperação de poeiras
Despoeiragens
Tubos de ventilação
etc., etc., etc.

OS NOSSOS SERVIÇOS TÉCNICOS ESTÃO SEMPRE À VOSSA INTEIRA DISPOSIÇÃO PARA ESTUDAR QUALQUER PROBLEMA DE TECIDOS INDUSTRIAIS

NÚMERO 444 NOVEMBRO DE 1977 ANO LII VOLUME XXXIX

C. D. U. 666.3/7

Materiais Cerâmicos: Microestrutura e Propriedades

C. A. PACHECO DA SILVA
M. HELENA CARVALHO
M. MANUELA OLIVEIRA

RESUMO

Definem-se materiais cerâmicos e apresenta-se uma das classificações possíveis destes materiais. Dão-se algumas noções gerais sobre a constituição dos cerâmicos e descrevem-se as microestruturas características dos principais tipos de cerâmicos, relacionando-as com as propriedades respectivas.

SUMMARY

A definition and a possible classification of ceramic materials is given. Fundamental principles on the constitution of ceramics are also given, as well as a description of the typical microstructures and their relationship with the general properties of the materials concerned.

1 — INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos constituem uma das três grandes classes de materiais que, conjuntamente com os materiais metálicos e os polímeros, são usados correntemente em engenharia.

Apesar da tecnologia dos cerâmicos ser muito antiga, o conceito de cerâmico como um campo de estudo unificado é recente e ainda não suficientemente desenvolvido.

De um modo geral, considera-se que o campo dos materiais cerâmicos abrange os compostos inorgânicos e não metálicos, de que são exemplos os óxidos, silicatos, carbonetos, nitretos, etc. São deste modo nele incluidos materiais com tecnologias tão distintas como as porcelanas, o carboneto de silício, o vidro e o cimento.

Na Europa e, em particular, na Inglaterra, o campo dos materiais cerâmicos não engloba o vidro e o cimento, precisamente por apresentarem tecnologias muito diversas das dos outros materiais. Existem, no entanto, grandes semelhanças de composição e propriedades que podem justificar um tratamento conjunto. Ao longo deste trabalho seguiremos o critério Europeu, pelo que não consideraremos os vidros e os cimentos.

Os materiais cerâmicos apresentam um conjunto de propriedades, directamente dependentes da sua estrutura, que os individualizam, como grupo, do conjunto dos outros materiais. Assim, os cerâmicos são materiais de elevada temperatura de fusão, duros, frágeis, não deformáveis, mesmo a altas temperaturas, quimicamente estáveis e maus condutores do calor e da electricidade. Estas propriedades, em particular a ausência de plasticidade e dureza, vão determinar fortemente os processos tecnológicos geralmente usados para o fabrico dos cerâmicos.

Tradicionalmente, os cerâmicos têm sido materiais obtidos por cozedura, a altas temperaturas, de matérias-primas naturais, constituídas principalmente por silicatos de alumínio hidratados (argilas) e utilizadas sem grandes tratamentos de purificação.

Modernamente, o campo dos cerâmicos foi substancialmente alargado para incluir, não só os silicatos naturais, como também materiais produzidos sinteticamente e com composição bem definida, de que são exemplos os óxidos puros, os magnetos cerâmicos, os combustíveis nucleares, etc. O aparecimento destes novos materiais tem possibilitado apreciáveis avanços tecnológicos, devido a apresentarem determinados conjuntos de propriedades até então não reunidas noutros materiais.

Várias classificações têm sido propostas para os materiais cerâmicos. A que nos parece mais adequada ao estudo das características microestruturais divide os cerâmicos em dois grandes grupos: os cerâmicos tradicionais e os cerâmicos especiais. Essa classificação é apresentada no Quadro I, onde se indicam, também, alguns dos materiais mais importantes que integram os dois grupos referidos.

As microestruturas apresentadas pelos cerâmicos tradicionais e cerâmicos especiais diferem substancialmente. Os primeiros são, em geral, polifásicos, pelo que as suas propriedades dependem largamente

Manuscrito recebido para publicação em 19 de Abril de 1977.

das proporções das diferentes fases, assim como da sua forma e distribuição. Pelo contrário, os cerâmicos especiais são monofásicos ou predominantemente monofásicos (a segunda fase presente não excede, em geral, os 5%), donde as propriedades são determinadas pela sua densidade e textura, assim como pelo tamanho e forma dos grãos da fase predominante.

2 — NOÇÕES GERAIS SOBRE A CONSTITUIÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS

2.1 — Estrutura cristalina

Tal como os metais, a maioria dos materiais cerâmicos apresentam os átomos que os constituem dispostos de uma forma regular, isto é, apresentam estruturas cristalinas. Estas, como é natural, são algo mais complexas que no caso dos metais, por implicarem a distribuição espacial de átomos de natureza e tamanho muito diferentes, e existirem diversas condicionantes estruturais de natureza electrostática e estereoquímica.

Existe contudo um outro grupo de cerâmicos que apresentam uma disposição não completamente regular dos átomos. A sua estrutura assemelha-se bastante à dos líquidos; são designados por vidros, e fazem parte de uma classe de sólidos bastante mais vasta, que inclui compostos orgânicos, inorgânicos, metálicos e não metálicos, designados por sólidos não cristalinos. A consideração das propriedades e comportamento dos vidros é de grande importância para o estudo dos cerâmicos, visto, como desenvolveremos adiante, a maioria dos cerâmicos tradicionais serem constituídos por grãos de fases cristalinas ligados por uma fase vítrea.

2.2 — Microestrutura

Geralmente a tecnologia de fabrico dos cerâmicos não envolve a fusão completa dos materiais de partida, o que conduz ao aparecimento de poros, como uma fase de ocorrência, quase universal, em todos os materiais cerâmicos.

Como sabemos, as propriedades de um dado material são directamente dependentes das propriedades de cada uma das fases presentes e do modo como estas incluindo a porosidade, se encontram distribuídas. É pois evidente, o interesse em conhecer, para os diferentes casos, estes caracteres microestruturais.

Em condições de equilíbrio e para cerâmicos com composições bastante simples, é possível determinar e identificar as diferentes fases presentes, através da interpretação dos diagramas de equilíbrio correspondentes. Simplesmente, a maioria dos cerâmicos tradicionais têm composições bastante complexas, pelo que é muito difícil, senão impossível, nestes casos, usar os diagramas de equilíbrio; por outro lado, os diagramas de equilíbrio não podem fornecer informações completas sobre o modo como as fases se encontram distribuídas, nem têm em conta a existência da porosidade. Finalmente, na maioria dos casos, os sistemas cerâmicos não se encontram em condições de equilíbrio termodinâmico, pelo que a aplicação dos diagramas de equilíbrio não é, sequer, válida.

Por estes motivos, há que recorrer à utilização da microscopia óptica (ceramografia), conjugada por vezes com outros métodos de análise de estruturas (difracção dos raios X, microscopia electrónica, microsonda, por exemplo). Só assim é possível determinar com maior rigor, as fases presentes e a sua distribuição (mesmo em condições de não equilíbrio) e quantificar as diferentes fases, incluindo a porosidade.

Resumindo, podemos dizer que as características microestruturais normalmente determinadas pela análise ceramográfica são:

(i) — O número e identificação das fases presentes, incluindo a porosidade.

(ii) — As quantidades relativas de cada uma das fases.

(iii) — As características de cada fase, tais como o modo como se encontra distribuída e o tamanho, a forma e a orientação dos grãos.

Os aspectos referidos em (i) e (ii) são desenvolvidos mais adiante. Quanto às características mencionadas em (iii), convém tecer desde já algumas considerações.

A distribuição espacial das fases num dado sistema cerâmico é determinada por diferentes factores. Em primeiro lugar, o arranjo das partículas da mistura original é essencialmente determinado pelo acaso, o que contribui para uma certa irregularidade na distribuição dos caracteres microestruturais. Em segundo lugar, em cada linha ou ponto onde duas ou mais fases se intersectam, a disposição espacial destas é determinada pela necessidade de minimizar o valor total da energia interfacial. Finalmente, há que ter em conta que o desenvolvimento da microestrutura de um sistema cerâmico deverá conduzir ao preenchimento total do espaço tridimensional, o que faz com que os grão das diferente fases adquiram formas a que podemos chamar «de compromisso» uns com os outros.

O resultado da interacção destes factores conduz a que a microestrutura dos materiais policristalinos seja, em geral, mais complexa e de difícil interpretação que as estruturas dos cristais que são, fundamentalmente, estruturas ordenadas. Em geral, aquelas microestruturas apresentam-se irregulares, mas com uma ocorrência estatística de motivos geométricos regularmente dispostos no espaço tridimensional.

Analisaremos, seguidamente, para os dois casos mais importantes (sistemas monofásicos e polifásicos) os caracteres microestruturais mais salientes e

QUADRO I

CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS CERÂMICOS

				EXEMPLOS
Tradicionais	Barros	Brancos (composições triaxiais)	Porosos	Faianças
			Não porosos	Porcelanas
		Corados	Porosos	Cerâmica de construção Loiça barro vermelho
			Não porosos	Grés
	Refractários	Acidos	Sílica Sílico-aluminosos Alumina	
		Básicos	Magnesites Dolomites Cromomagnesite Magnesocromite	
		Neutros	Cromite Forsterite	
	Abrasivos			Carboneto de silício Alumina
Especiais	Óxidos puros			Alumina Magnésia Zircónia
	Carbonetos e nitretos			Carbonetos de tungsténio e háfnio Nitretos de alumínio e silício
	Combustíveis nucleares			Dióxido de urânio Carboneto de urânio
	Cerâmicos magnéticos	Macios		Espinelas
		Duros		Magnetoplumbites
	Electrocerâmicos	Piezoeléctricos Ferroeléctricos		Perovskites-titanato de bário, PLZT
		Isoladores		Alumina
		Semicondutores		Semicondutores
	Vidros cerâmicos			Pirocerâmicos

o modo como os factores indicados contribuem para o seu desenvolvimento.

2.2.1 — Materiais policristalinos monofásicos

Constituem um importante, embora ainda restrito, grupo de materiais de interesse prático, de que é exemplo, a alumina transparente isenta de porosidade (lucalox).

Dado que a porosidade é considerada uma fase, as únicas características microestruturais que um material monofásico policristalino apresenta são o tamanho dos grãos e o arranjo espacial dos seus limites.

Como dissemos anteriormente a microestrutura dum material monofásico e policristalino é ditada por condições energéticas e geométricas. Não pretendendo abordar em pormenor este assunto, diremos apenas que a forma teoricamente previsível para os grãos individuais de um agregado policristalino em que a energia interfacial dos diferentes grãos não varia com a direcção cristalográfica é a de um poliedro distorcido, designado por tetracaidecaedro. O sólido geométrico que mais se lhe aproxima é o cubo-octaedro, poliedro constituído por 14 faces (6 quadradas e 8 hexagonais), 36 arestas de igual comprimento e 24 vértices em cada um dos quais se encontram 3 arestas, o qual é capaz de encher completamente o espaço tridimensional, por empilhamento compacto (fig. 1). Neste sólido, os ângulos diedros

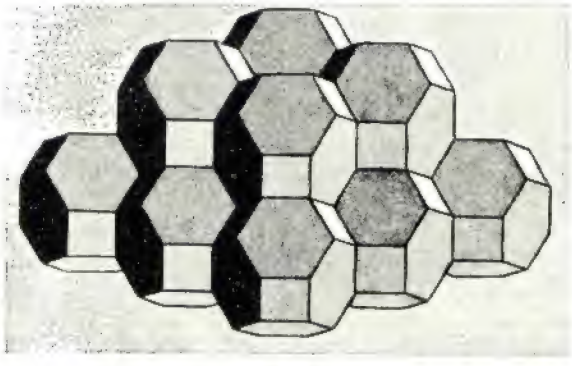


Fig. 1
Empilhamento de octaedros truncados. (Ref. 4)

(entre as faces) são de 125°16' e 109°28', e os ângulos entre arestas de 90° e 120°. A distorção deste poliedro torna-se necessária para satisfazer os valores teoricamente previsíveis para estes ângulos no agregado policristalino, que são de 120° e 109°28', respectivamente. Laboriosos estudos efectuados sobre a forma dos grãos em agregados policristalinos tem conduzido à confirmação destas previsões.

No caso de as energias interfaciais apresentarem grandes diferenças para as diversas orientações cristalográficas, os grãos do agregado tomam formas tais que conduzem a maior desenvolvimento das faces de menor energia livre, obtendo-se, deste modo, microestruturas em que os grãos apresentam formas características.

É óbvio que a observação das microestruturas se faz, na maioria dos casos, por observação de cortes planos do agregado tridimensional, donde resulta que a forma e as dimensões observadas não correspondem aos valores reais; há, então, que recorrer a expressões matemáticas que possam inferir as características tridimensionais, a partir de observações em superfícies planas. É este o objectivo do ramo da matemática conhecido por estereologia.

2.2.2 — Materiais policristalinos polifásicos

Em princípio, a introdução de uma segunda fase num agregado policristalino tem, como efeito mais significativo, a alteração dos valores dos ângulos diedros ao longo das arestas de intersecção de três grãos. O valor deste ângulo que, no caso dos agregados monofásicos é, como referimos, de 120°, depende dos valores relativos das energias interfaciais entre as diferentes fases.

Considerando o caso de uma junção de três grãos de duas fases diferentes (dois grãos de uma fase sólida em contacto com um líquido), o valor do ângulo diedro ϕ é tal que deve ser respeitada, de acordo com a figura 2, a seguinte condição de equilíbrio:

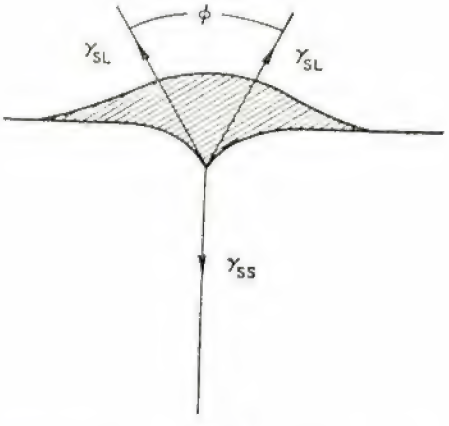


Fig. 2
Penetração de um líquido ao longo de um limite de grão de um sólido. (Ref. 7)

$$\cos \phi/2 = \gamma_{SS}/2\ \gamma_{SL}$$

em que γ_{SS} é a tensão interfacial entre dois grãos da fase sólida e γ_{SL} é a tensão interfacial sólido-líquido.

Verifica-se pela figura, que o líquido penetra tanto mais ao longo da interface sólido-sólido, quanto menor for o ângulo ϕ. Daqui se deduz que o efeito do valor deste ângulo ϕ na microestrutura resultante é de grande importância, pois é ele que, em larga medida, vai condicionar a relação das inter-

faces sólido-sólido e sólido-líquido, como é patente da análise dos esquemas da figura 3.

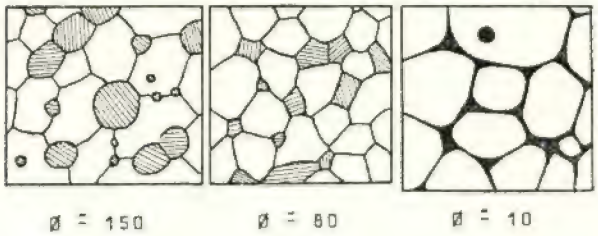


Fig. 3

Microestruturas bifásicas: efeito do valor do ângulo diedro na distribuição de uma segunda fase. (Ref. 4)

Esta relação de interfaces é particularmente importante nos sistemas cerâmicos para utilização a altas temperaturas, em que uma das fases se encontra no estado líquido. Nestas condições, se o líquido se confinar a bolsas isoladas e prevalecer a área de contacto sólido-sólido (fig. 3 (a) e (b)), a sua presença não contribui substancialmente para uma degradação das propriedades mecânicas do material; se, pelo contrário, a fase líquida envolver completamente os grãos da fase sólida (fig. 3 (c)), então, mesmo para baixos teores de líquido, poderá dar-se a desagregação completa dos grãos do material.

Para uma melhor compreensão da influência do valor do ângulo diedro na microestrutura do material, é importante analisar o que se passa no espaço tridimensional. Como se verifica pela figura 1, no caso dos materiais monofásicos policristalinos, quatro grãos encontram-se num ponto (vértice), que é simultaneamente ponto de cruzamento de quatro arestas. Com a introdução de uma segunda fase minoritária, líquida a altas temperaturas, esta tende a localizar-se preferencialmente nos vértices, pois aí as condições são energeticamente mais favoráveis. Se o valor do ângulo diedro for de 180° (caso limite), a forma da fase líquida será a de uma esfera. À medida que o valor do ângulo diedro diminui, a fase líquida penetra ao longo das arestas de intersecção de três grãos (fig. 4 (a)). Quando o valor de ϕ for de 60°, a segunda fase penetra completamente ao longo das arestas formando prismas de secção triangular, tal como se mostra na figura 4 (b). Para valores menores do ângulo ϕ, o líquido tenderá a penetrar ao longo das interfaces da fase maioritária, para finalmente envolver completamente os grãos desta fase quando $\phi = 0°$.

Verificamos, deste modo, que a diminuição do valor do ângulo diedro arrasta consigo uma diminuição da área de contacto sólido-sólido. Daí o interesse em conhecer o valor desse ângulo, bem como em saber controlá-lo.

Faz-se novamente notar que, quando se observam superfícies planas da amostra, tal como é feito em ceramografia, os ângulos diedros apresentam valores que não correspondem ao seu valor real. Será tarefa da estereologia encontrar relações matemáticas que permitam a determinação dos valores reais a partir das medições feitas em secções planas.

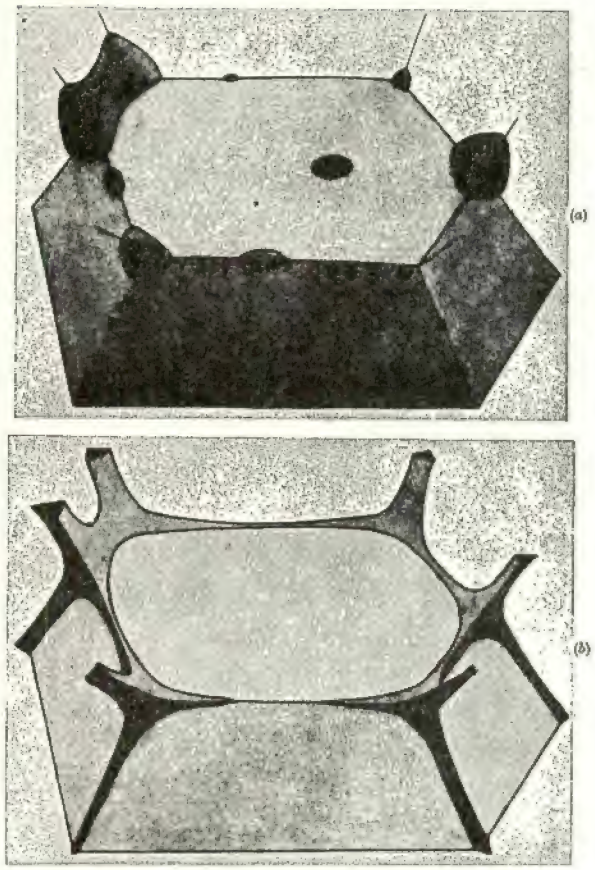


Fig. 4

Aspecto tridimensional de uma fase minoritária ocorrendo nos limites de grão de outra fase. (Ref. 4)

3 — MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES DOS MATERIAIS CERÂMICOS

3.1 — Cerâmicos tradicionais

3.1.1 — Barros

3.1.1.1 — Barros brancos (composições triaxiais)

Um corpo de barro branco é obtido por cozedura de uma mistura de argila-feldspato-quartzo e consiste tipicamente em duas ou mais fases numa estrutura complexa onde cristais e porosidade estão embebidos numa matriz vítrea. Exemplos típicos serão as faianças tradicionais (porosas) e as porcelanas (não porosas), com todas as suas variantes e qualidades.

No processamento de um barro branco, a argila fornece a plasticidade necessária para a formação e moldagem; o feldspato, como fundente, promove a fusão parcial da mistura, à temperatura da cozedura, contribuindo deste modo para a ligação entre os com-

ponentes sólidos, num processo designado por vitrificação; o quartzo, como desengordurante, confere rigidez e pequeno grau de contracção durante a secagem e cozedura, além de controlar o coeficiente de expansão do produto acabado.

Uma das grandes vantagens dos corpos triaxiais argila-feldspato-quartzo é que as suas propriedades não são sensíveis a pequenas variações em composição, técnicas de fabrico e temperatura de cozedura. Isto resulta da interacção entre as fases inicialmente presentes que conduz a um aumento contínuo da viscosidade da fase líquida (devido ao aumento do teor em sílica desta), à medida que esta se forma em maior quantidade, em consequência de um aumento de temperatura. Isto é visível a partir do diagrama de equilíbrio, representado na figura 5, pois verifica-se que o líquido eutéctico aumenta em quantidade mas também em viscosidade (teor em SiO_2) à medida que os resíduos de feldspato reagem com a argila. A 1 300°C atinge-se o equilíbrio entre a argila e o feldspato e obtém-se mulite numa matriz vítrea. Continuando a interacção com os grãos de quartzo, forma-se mais líquido mas este tem um teor em sílica sucessivamente mais elevado e é consequentemente mais viscoso. É devido a estas interacções que o corpo tem uma gama de cozedura anormalmente grande e pequena sensibilidade a variações de composição.

Note-se contudo que as reacções de alta temperatura dos constituintes de um corpo de barro branco são bastante incompletas e nunca atingem o equilíbrio durante a cozedura. A maioria dos grãos de quartzo num corpo cozido mantém-se não dissolvida ou apenas dissolvida parcialmente, enquanto o feldspato se mantém muitas vezes sob a forma de resíduos.

Na figura 5 mostram-se as gamas de composição aproximadas dos barros brancos comerciais, contendo proporções argila-feldspato-quartzo dependentes das suas aplicações e processos de fabrico.

No Quadro II apresenta-se um esquema simplificado dos constituintes essenciais de um barro bran-

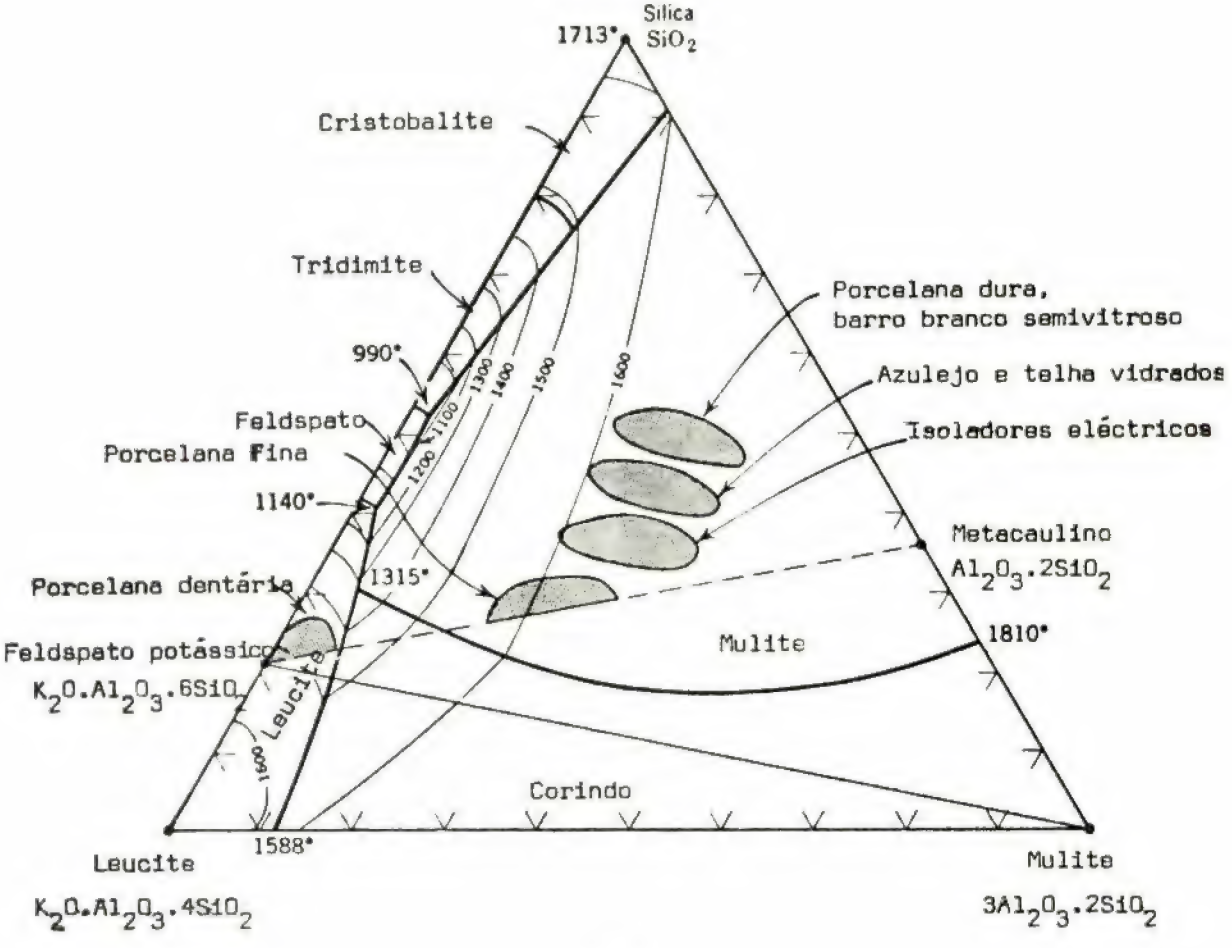


Fig. 5

Diagrama de equilíbrio sílica-leucite-mulite, mostrando gamas de composição típicas de barros brancos. As temperaturas são indicadas em °C. (Ref. 1)

QUADRO II

CONSTITUINTES E PROPRIEDADES DE UM BARRO BRANCO

Constituintes	Características cuja variação afecta as propriedades	Propriedades essencialmente afectadas
(a) Quartzo e cristobalite	(a) Forma e tamanho	Térmicas
(b) Resíduos de feldspato	(b) Quantidade	Mecânicas
(c) Agulhas de mulite, primárias e secundárias	(c) Distribuição	Eléctricas
(d) Fase vítrea (variável)	(d) Quantidade	Todas
(e) Poros: irregulares ou redondos	(e) Quantidade, tamanho e distribuição	Térmicas e mecânicas
(f) Fissuras: no grão, periferia ou matriz	(f) Tamanho, localização	Mecânicas

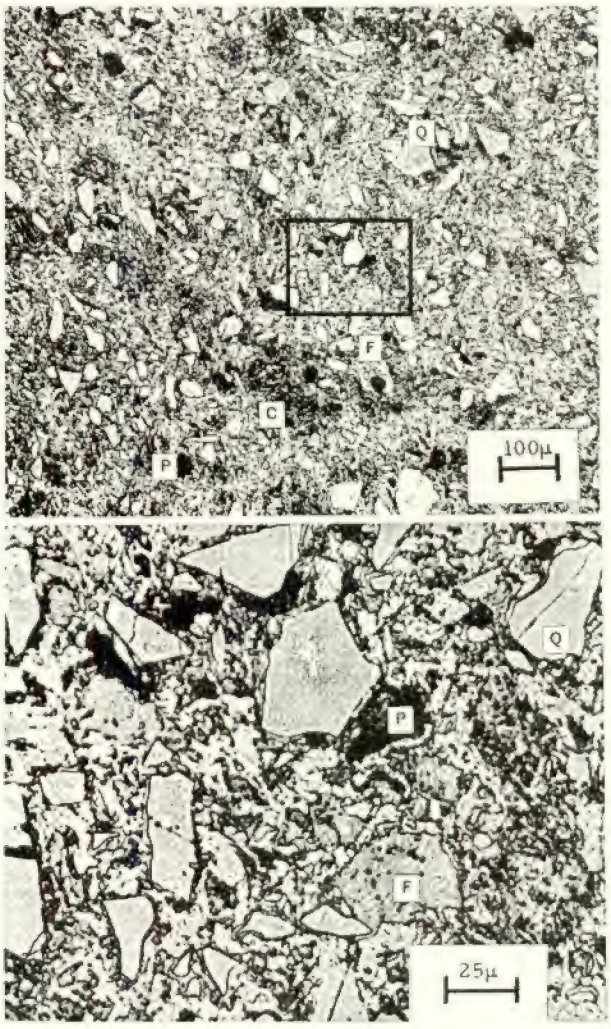


Fig. 6

Microestrutura de um corpo branco comercial, composto de argila(C) + feldspato(F) + quartzo(Q). Os poros são assinalados com a letra P. A fotografia inferior é a ampliação da porção da fotografia superior que se encontra dentro do rectângulo assinalado. Notar as fendas nos grãos de quartzo. Os poros estão associados com os resíduos de feldspato. A microestrutura é observada com luz reflectida na superfície polida do espécime. (Ref. 6)

co e seus efeitos em diversas propriedades. Cada uma das variáveis indicadas, ou todas elas, podem alterar as propriedades dos produtos; contudo os processos de fabrico podem também alterar profundamente as características finais dos corpos, através da sua influência na microestrutura.

Uma microestrutura típica de um barro branco pode ser exemplificada pela figura 6 onde se mostra a microestrutura de uma louça sanitária, que é normalmente cozida a cerca de 1225°C. Os grãos de quartzo (Q) são de cor clara, aparência lisa e invariavelmente acompanhados de fissuras. Os resíduos de feldspato (F) apresentam muitas vezes pequenas manchas e estão associados a poros (P). Note-se finalmente a estrutura argilosa transformada cujos detalhes na matriz maciça não homogénea não conseguem ser resolvidos com a ampliação usada nesta fotomicrografia.

O comportamento do constituinte quartzo e suas formas polimórficas influencia de uma maneira crítica as propriedades de um corpo cerâmico, nomeadamente a expansão térmica, a resistência à flexão e a resistência ao choque térmico. Na figura 7 mostra-se o comportamento do quartzo, da cristobalite e de um corpo branco contendo quartzo, em termos de expansão térmica. A inversão $\alpha - \beta$ do quartzo

é «herdada» pelo corpo cerâmico, sendo a inflexão na curva de expansão térmica, a cerca de 550°-620°C, geralmente directamente proporcional à quantidade de quartzo nele contida. Para uma dada quantidade de quartzo presente, a expansão térmica do corpo diminui à medida que o tamanho de grão aumenta.

Num corpo de argila-quartzo-feldspato, a causa primária para o aparecimento de fissuras internas é a inversão súbita $\alpha - \beta$ do quartzo, embora a anisotropia cristalina possa ser também parcialmente responsável por esse aparecimento.

Em artigos sujeitos a longos períodos de cozedura pode também estar presente a cristobalite. Essa cristobalite pode derivar de duas fontes diferentes durante a cozedura: pode resultar da expulsão de um excesso de SiO_2 dos materiais argilosos, depois da formação da mulite, ou pode ter sido transformada da periferia dos grãos de quartzo devido a uma cozedura muito prolongada. Devido à grande variação de volume (2,8%) envolvida na transformação $\alpha - \beta$ da cristobalite entre 200°C e 275°C, esta pode considerar-se normalmente indesejável. Contudo os corpos contendo cristobalite, a despeito dessa inversão, têm a grande vantagem de terem um maior coeficiente de expansão térmica, de tal maneira que se lhes podem aplicar vantajosamente vidrados de baixo ponto de fusão e/ou processos de cozedura rápida.

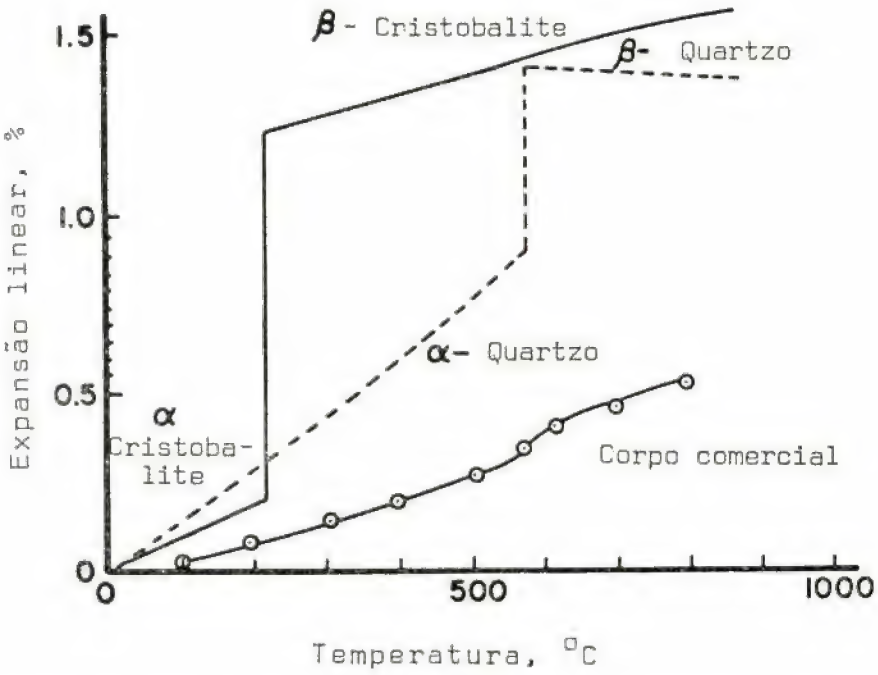


Fig. 7

Representação gráfica da expansão térmica linear em função da temperatura, mostrando as curvas de quartzo, da cristobalite e de um corpo branco comercial. Notar o ponto de inflexão verificado neste último caso, o qual resulta da existência da fase de quartzo na microestrutura. (Ref. 6)

A porosidade e a formação de bolhas constituem também um problema. Uma das principais causas do «bloating» em corpos brancos está relacionada com o feldspato. Existe evidência de que, de uma maneira ou de outra, bolhas grandes estão sempre associadas com zonas de feldspato, particularmente em corpos cozidos em excesso. Isto porque muitos feldspatos, tal como os vidros, contêm grupos OH e azoto na sua estrutura que não se libertam facilmente durante a fusão.

3.1.1.2 — Barros corados

Dentro destes materiais incluem-se a louça de barro vermelho, os tijolos de construção, as manilhas de esgoto e vários tipos de telha. A principal das matérias-primas usadas no seu fabrico é a argila. Dado o baixo custo destes cerâmicos recorre-se obrigatoriamente a argilas locais, pelo que estas podem apresentar uma grande variedade de composições e estruturas.

As argilas usadas são geralmente argilas xistosas aluviais que contêm quantidades apreciáveis de impurezas. Os minerais argilosos presentes encontram-se normalmente misturados com quartzo, feldspato e mica e como impurezas secundárias incluem dolomite, rútilo e materiais ferruginosos.

Durante a cozedura regular, os grãos maiores de quartzo e outros minerais acessórios não são normalmente afectados. A argila contém impurezas suficientes para permitirem a rápida formação de uma fase vítrea e a estrutura resultante é geralmente constituída por grandes grãos de constituintes secundários embebidos numa matriz de grão fino de mulite e vidro. O tamanho de grão miúdo do material da matriz torna a sua resolução difícil na observação ao microscópio normal.

Os detalhes da estrutura resultante dependem da composição particular das argilas usadas e do processo de cozedura utilizado, mas uma estrutura semelhante à que se apresenta na figura 8 é a que mais geralmente se obtém. Num material que não

Fig. 8

Microestrutura de um cerâmico de construção, obtida por contrastação com bombardeamento iónico (ampliação 100×). (Ref. 1)

tenha sido suficientemente cozido, a fase argilosa apresentará muitos poros pequenos que conduzem a uma fraca resistência e, de uma maneira geral, a propriedades pouco satisfatórias. Material que tenha sofrido cozedura a temperaturas demasiado elevadas é geralmente vítreo (grês). A ausência de porosidade conduz a uma alta resistência, mas conduz também ao colapso para o tijolo inteiro (por exemplo) quando sujeito a tensões mecânicas ou térmicas e impede a obtenção de uma ligação satisfatória deste com as argamassas.

Os constituintes corados, formados principalmente por Fe_2O_3 e TiO_2, dão origem a produtos com cores que variam desde o amarelo ao salmão, cinzento escuro ou preto, dependendo das impurezas particulares presentes.

A louça de barro vermelho é, em geral, recoberta por um vidrado de baixo ponto de fusão, à base de óxidos de chumbo, que se destina a impermeabilizá-la.

3.1.2 — Refractários

Os materiais refractários cobrem uma vasta gama de composições e microestruturas, o que torna extraordinariamente difícil caracterizá-los em conjunto. Por outro lado, dado que estes materiais se destinam a ser usados, por largos períodos de tempo, a altas temperaturas, podem verificar-se neles alterações físicas e químicas que afectam gravemente a microestrutura e, através desta, as propriedades.

Precisamente com o objectivo de minimizar estas alterações, existe uma diferença importante entre a tecnologia destes materiais e a dos outros cerâmicos tradicionais: para os materiais refractários a cozedura deverá ser conduzida, em tempo e temperatura, de modo a possibilitar que o sistema cerâmico atinja as condições de equilíbrio termodinâmico ou, em última análise, que fique bastante próximo dessas condições. Daqui se depreende então o papel da maior importância que podem desempenhar, no estudo dos materiais refractários, quer os diagramas de equilíbrio quer a análise de microestruturas.

De acordo com a classificação proposta no quadro I, analisaremos, seguidamente, as características e propriedades principais dos refractários de maior interesse industrial.

3.1.2.1 — Refractários ácidos

Estes refractários, que cobrem cerca de 70% do consumo total de refractários, são usados em quase todos os processos onde se pretendem materiais que resistam a temperaturas elevadas, sendo unicamente substituídos pelos refractários básicos (em geral mais caros e densos), quando haja incompatibilidade química com a composição das escórias, ou em processos de muito alta temperatura.

Os refractários deste grupo têm como composições extremas a sílica (SiO_2) e a alumina (Al_2O_3); as suas composições cobrem toda a extensa gama entre estes valores, com excepção de uma pequena zona, entre os 3% e os 15% de alumina, o que se justifica devido ao pequeno intervalo de fusão destas composições. O diagrama de equilíbrio do sistema sílica-alumina está representado na figura 9, onde é evidente este facto.

Devido à sua extensa gama de composições, é possível classificar este tipo de refractários, de acordo com o indicado no quadro III. Os outros componentes normalmente presentes nestes refractários, quer impurezas quer adições feitas intencionalmente com objectivos bem definidos, são: óxido de cálcio (CaO), óxido de ferro (Fe_2O_3 e FeO), óxido de magnésio (MgO), óxido de titânio (TiO_2) e óxidos alcalinos (K_2O e Na_2O), estes últimos em teores rigorosamente limitados.

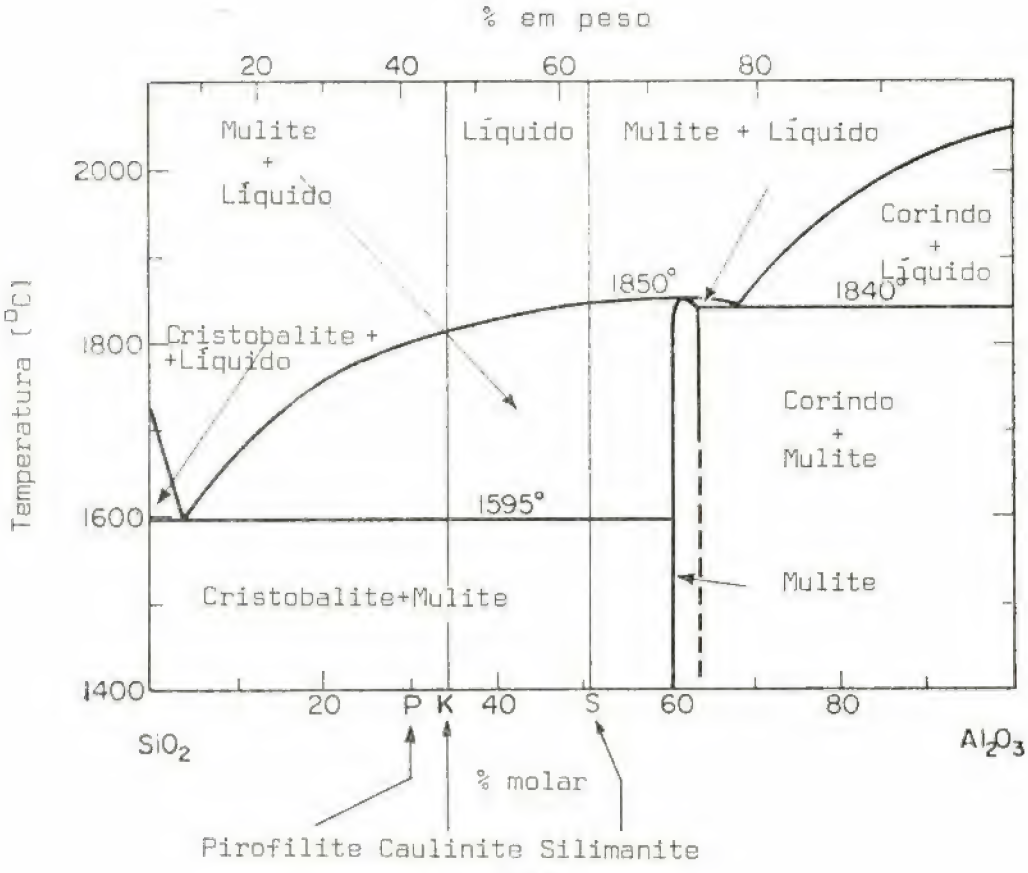


Fig. 9
Diagrama binário SiO_2 — Al_2O_3. (Ref. 2)

QUADRO III

CLASSIFICAÇÃO DOS REFRACTÁRIOS ÁCIDOS DE ACORDO COM A SUA COMPOSIÇÃO QUÍMICA (COMPONENTES PRINCIPAIS)

DESIGNAÇÃO		COMPOSIÇÃO
Refractários de sílica		$SiO_2 > 93\%$ $Al_2O_3 < 0.5\%$
Refractários sílico-aluminosos	Siliciosos	$Al_2O_3 < 3\%$
	Sílico-argilosos	$15\% < Al_2O_3 < 25\%$
	Argilosos	$25\% < Al_2O_3 < 45\%$
	De silimanite	$45\% < Al_2O_3 < 72\%$
	De mulite	$72\% < Al_2O_3 < 75\%$
	Bauxíticos	$75\% < Al_2O_3 < 90\%$
Refractários de corindo		$Al_2O_3 > 90\%$

Refractários de sílica

A sílica pura apresenta diversas transformações polimórficas, tendo nos últimos dez anos sido preparadas no laboratório nada menos de 32 variedades. Destas variedades as de interesse para a tecnologia dos refractários são as formas cristalinas quartzo α e β, cristobalite α e β e tridimite α, β e β', assim como a variedade não cristalina de sílica, também conhecida por vidro de sílica. Os modos de transformação e as respectivas temperaturas estão representados no quadro IV. Deve salientar-se que as transformações reconstrutivas são em geral lentas, pelo que é possível evitá-las, enquanto as displacivas (tipo martensítico) são muito rápidas, dando-se sempre que se atravessam as temperaturas de transformação. Em arrefecimento, a transformação da tridimite ou cristobalite em quartzo não se processa em tempo útil, à pressão atmosférica normal, pelo que se obtém à temperatura ambiente a forma estável à temperatura de tratamento.

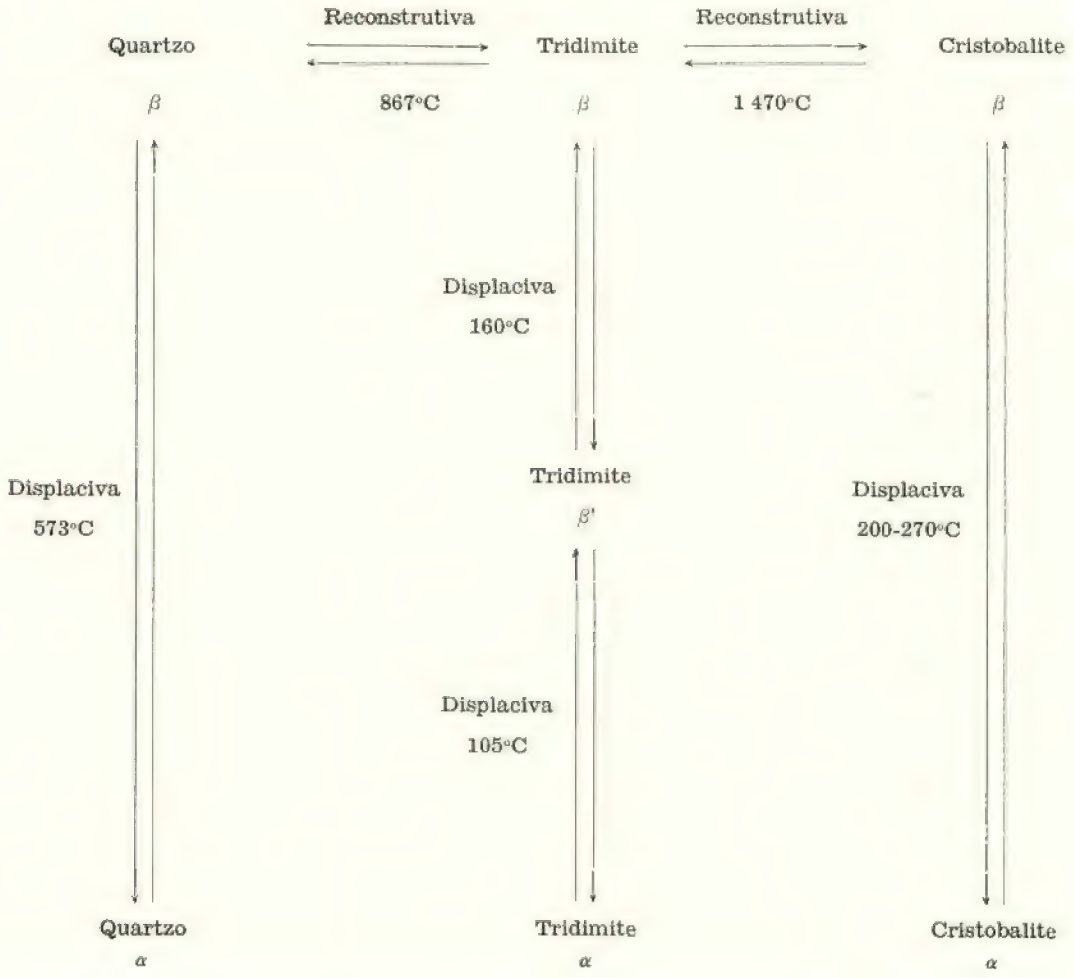
Os refractários de sílica têm grande importância tecnológica e são também os refractários mais baratos imediatamente depois dos argilosos. A sua grande utilização justifica-se pela grande abundância de matérias-primas contendo quartzo de qualidade, a baixa densidade dos produtos e a inesperada boa resistência piroscópica, quando devidamente controladas as impurezas. Note-se que, sendo a temperatura de fusão da cristobalite de 1 730°, os refractários de sílica apresentam temperaturas de amolecimento de cerca de 1 700°, o que é notável.

As impurezas normalmente presentes nestes refractários são CaO (deliberadamente adicionado, para facilitar a sinterização, em quantidades de cerca de 2%), Al_2O_3, TiO_2, Fe_2O_3, Na_2O e K_2O, cujos teores devem ser rigorosamente controlados.

A microestrutura destes refractários, exemplificada na figura 10, mostra a sílica nas formas cristobalite e tridimite, alguns pequenos resíduos de quartzo não transformado, e a fase vítrea. Esta, que constitui a fase líquida a altas temperaturas, locali-

QUADRO IV

FORMAS POLIMÓRFICAS DA SÍLICA



za-se em pequenas bolsas triangulares, devido ao valor elevado do ângulo diedro, proporcionando um elevado grau de ligação sólido-sólido.

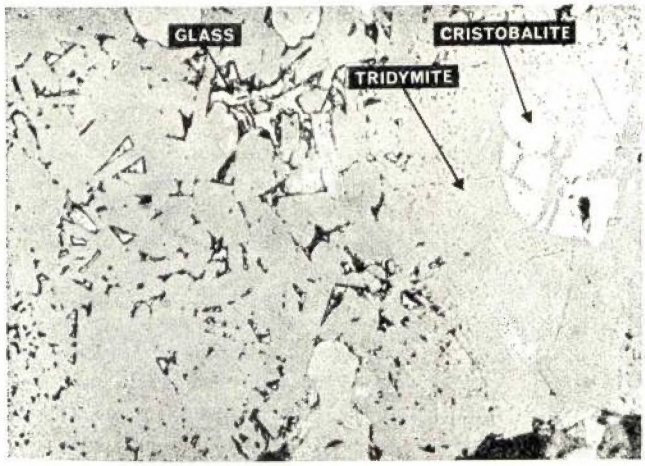


Fig. 10

Microestrutura de um refractário de sílica mostrando as fases cristobalite, tridimite e vítrea (glass) e resíduos de quartzo inalterado. (Ref. 2)

Refractários sílico-aluminosos

Os refractários argilosos constituem o grupo mais importante destes refractários. De acordo com o diagrama de equilíbrio representado na figura 9 são previsíveis dois tipos de microestruturas bifásicas, consoante a composição em alumina é inferior ou superior a cerca de 72-75%.

No primeiro caso, correspondente aos refractários sílico-argilosos, argilosos e de silimanite, a microestrutura é constituída por agulhas de mulite no seio de uma matriz vítrea, resultante da solidificação do líquido e onde estão contidas as impurezas. Variando o teor em alumina, variam essencialmente as proporções das duas fases, sendo as composições mais próximas da mulite evidentemente mais ricas nesta fase e, como consequência, mais refractárias (fig. 11).

Fig. 11

Microestrutura de uma argila refractária, mostrando as agulhas de mulite. (Ref. 2)

As composições com teores de alumina superiores a 75% são formadas por cristais de corindo numa matriz de agulhas de mulite, resultante da solidificação do líquido. Trata-se de materiais bastante mais refractários, pelo que são normalmente usados com processos de mais alta temperatura.

Quanto aos refractários de mulite (cerca de 75% de alumina), são cerâmicos essencialmente monofásicos cuja microestrutura apresenta agulhas de mulite com uma pequena quantidade de fase vítrea (cerca de 2 a 3%) entre estas. Estes materiais apresentam elevada refractaridade, devido à microestrutura de agulhas fortemente interpenetradas umas nas outras.

As impurezas normalmente presentes nos refractários sílico-aluminosos são as mesmas que nos refractários de sílica e, alterando o diagrama de equilíbrio, baixam a temperatura de aparecimento da fase líquida e aumentam a sua quantidade.

Refractários de corindo

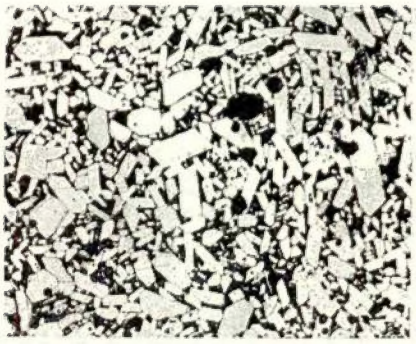
Os refractários que contêm mais de 90% de Al_2O_3 são designados por refractários de corindo. Obtêm-se a partir de bauxites (alumina hidratada impura) e podem apresentar valores bastante baixos de porosidade, atribuindo-se-lhes então a designação de alumina recristalizada.

Uma microestrutura típica destes materiais está representada na figura 12, onde se mostra o efeito inibidor de uma adição de 0,5% de MgO no crescimento do grão de um corindo contendo 2,4% SiO_2 + + 2,6% CaO.

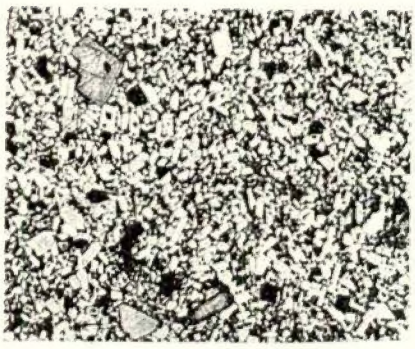
3.1.2.2 — Refractários básicos

O termo «refractários básicos» aplica-se a materiais cerâmicos refractários contendo quantidades relativamente elevadas de óxidos de magnésio e cálcio. Incluem-se neste grupo os refractários magnesíticos (>98% MgO) e dolomíticos (50% CaO — 50% MgO), assim como os refractários magneso-cromíticos (~ 70% MgO — 30% Cr_2O_3) e cromo-magnesíticos (~ 30% MgO — 70% Cr_2O_3). Nos dois primeiros casos, as composições são indicadas em percentagens molares.

Faz-se notar a ausência, neste grupo, dos materiais com teores predominantes de CaO. Isto deve-se ao facto de, como é sabido, o óxido de cálcio se hidratar muito facilmente por absorção de humidade, podendo esta hidratação conduzir, para teores em CaO superiores a 50%, à desagregação completa do material, com expansão de volume e libertação de calor.



(a)



(b)

Fig. 12

Microestrutura de um corindo (500 ×) (a) com adição de 2.4%SiO_2+2.6%CaO
(b) com adição de 2.4%SiO_2+2.6%CaO+0.5%MgO
(Ref. 9)

Refractários dolomíticos

A tendência do óxido de cálcio para a hidratação tem influência na estabilidade da dolomite. De facto não é possível, unicamente por calcinação, tornar a dolomite inerte perante a humidade, o que implica a necessidade da utilização de processos de estabilização. Correntemente, usam-se dois métodos que conduzem a dois produtos diferentes: dolomite estabilizada quimicamente, designada simplesmente por «dolomite estabilizada», e dolomite estabilizada fisicamente ou «dolomite semi-estabilizada».

No primeiro caso, consegue-se a estabilização por adição de sílica, sob a forma de um silicato de magnésio, usando-se para o efeito a serpentina ($3MgO . 2SiO_2 . 2H_2O$). A quantidade de sílica adicionada deve ser suficiente para transformar todo o óxido de cálcio numa mistura de silicatos tricálcico e dicálcico, os quais apresentam uma melhor resistência à hidratação. O produto obtido apresenta uma microestrutura constituída por grãos de periclase (magnésia), grãos de silicato tricálcico e grãos de silicato dicálcico, ligados por uma matriz complexa formada por compostos de baixo ponto de fusão, designados genericamente por compostos de cálcio (quadro V, composição 5).

A estabilização física obtém-se recobrindo os grãos de dolomite com um alcatrão, de baixo ponto de fusão e isento de radicais oxidrilo, o que impede o contacto da superfície dos grãos com a humidade atmosférica. Obtém-se um produto que apresenta uma menor estabilidade que o anteriormente referido, pelo que se designa por «semi-estabilizado», mas que tem maior basicidade. A sua microestrutura é constituída por grãos de periclase, grãos de óxido de cálcio e grãos de silicato tricálcico, numa matriz

QUADRO V

COMBINAÇÕES DE FASES EM REFRACTÁRIOS BÁSICOS

Razão molar CaO/SiO_2	0-1,0 (1)	1,0-1,5 (2)	1,5-2,0 (3)	(4)	> 2,0 (5)	(6)
Fases	Periclase	Periclase	Periclase	Periclase	Periclase	Periclase
	Espinela	Espinela	Espinela	Espinela	Silicato bicálcico	Óxido de cálcio
	Forsterite	Monticelite	Mervinite	Silicato bicálcico	Silicato tricálcico	Silicato tricálcico
	Monticelite	Mervinite	Silicato bicálcico	Compostos de cálcio	Compostos de cálcio	Compostos de cálcio

complexa de composição idêntica à da dolomite estabilizada (quadro V, composição 6). Durante a utilização a temperatura elevada, o alcatrão decompõe-se, deixando um resíduo de carbono: este resíduo tem um papel importante no comportamento destes refractários, uma vez que dificulta a penetração de escórias através dos poros do material.

Refractários magnesiticos

O componente principal destes materiais é a magnésia, que constitui a fase designada por periclase. Para o fabrico deste tipo de refractários utilizam-se, como matérias-primas, o carbonato de magnésio, presente na magnesite, ou o hidróxido de magnésio, que ocorre na brucite e que também se pode obter a partir do tratamento da água do mar com dolomite calcinada. Correntemente, o termo magnesite é usado para designar os materiais refractários obtidos a partir destas matérias-primas.

A magnésia apresenta grande tendência para se hidratar. Contudo, contrariamente ao que acontece com o óxido de cálcio, é possível torná-la praticamente imune a este efeito, se for calcinada a uma temperatura suficientemente elevada, de molde a proporcionar um apreciável crescimento de grão. Este tratamento é conhecido, industrialmente, por «calcinação a morto» e, para magnesites de elevada pureza, efectua-se a uma temperatura da ordem dos 1700° C, em fornos rotativos.

As impurezas normalmente presentes nos refractários magnesíticos são: sílica (SiO_2), óxido de cálcio (CaO), alumina (Al_2O_3), óxido de ferro (Fe_2O_3) e óxido de crómio (Cr_2O_3). A microestrutura é fortemente dependente das quantidades relativas de cada uma destas impurezas, nomeadamente da razão CaO/SiO_2, que condiciona a composição da fase siliciosa que se localiza entre os grãos.

No quadro V, estão indicadas as fases presentes nos refractários básicos, em função da razão molar CaO/SiO_2. As composições (1), (2) e (3) correspondem a magnesites com diferentes graus de pureza *.

A razão CaO/SiO_2 e os teores em Al_2O_3, Fe_2O_3 e Cr_2O_3 influenciam, de um modo apreciável, a área de contacto sólido-sólido, através da variação do ângulo diedro. Verifica-se que o ângulo diedro e, consequentemente, a área de contacto sólido-sólido, aumentam com o aumento da razão CaO/SiO_2, com o aumento do teor em Cr_2O_3 e com o aumento da temperatura de cozedura do refractário. Por outro lado, o ângulo diedro diminui com o aumento dos teores em Fe_2O_3 e em Al_2O_3.

A análise destes resultados possibilitou o desenvolvimento de refractários magnesíticos designados por «refractários directamente ligados», em cuja produção são perfeitamente controladas as impurezas acima indicadas, obtendo-se materiais com óptimas qualidades a temperaturas elevadas.

A microestrutura dos refractários magnesíticos é normalmente constituída por grandes grãos de periclase, no interior dos quais se encontra precipitada a espinela, [MgO (Al_2O_3, Fe_2O_3)], ligados por uma matriz formada por um ou dois silicatos com composição dependente da razão CaO/SiO_2 (quadro V).

Refractários magneso-cromíticos e cromo-magnesíticos

O aparecimento destes refractários deveu-se à constatação de que composições mistas de cromite e magnesite apresentavam um comportamento mais satisfatório do que cada um dos componentes isoladamente.

Já vimos que a adição de Cr_2O_3 à magnesite aumentava a área de ligação sólido-sólido. No parágrafo 3.1.2.3., na parte referente aos refractários cromíticos, analisaremos o efeito das adições de magnésia à cromite.

A microestrutura destes refractários (fig. 13) apresenta-se formada por grandes grãos de espinela

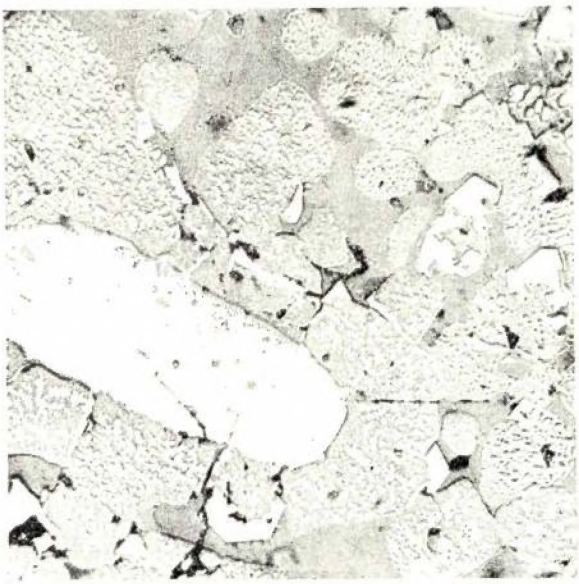


Fig. 13

Microestrutura de uma cromomagnesite, arrefecida lentamente a partir da temperatura de 1800° C, mostrando a espinela de crómio (ao centro, grande e clara) rodeada por grãos de periclase. As cristalites observadas na periclase, assim como os grãos angulosos e claros dispersos na microestrutura precipitaram durante o arrefecimento e contêm Al, Cr e Fe. (Ref. 2)

de cromo-magnésia (MgO, Cr_2O_3) rodeados por grãos de periclase contendo precipitados de espinela no

* As composições (5) e (6), conforme já se referiu, correspondem à dolomite estabilizada e semi-estabilizada, respectivamente.

seu interior. Estes grãos estão disseminados numa matriz de silicatos cuja composição depende da razão CaO/SiO_2 (quadro V).

3.1.2.3 — Refractários neutros

A utilização destes materiais é bastante restrita. Destinam-se, essencialmente, a evitar o contacto físico entre zonas de um forno revestidas a refractário básico e zonas revestidas a refractário ácido. Dois tipos de refractários integram este grupo: cromíticos e forsteríticos.

Refractários cromíticos

A matéria-prima usada no fabrico deste tipo de refractários é a cromite. Esta é essencialmente formada por grãos de uma espinela de crómio, alumínio e ferro [FeO, (Cr_2O_3, Al_2O_3, Fe_2O_3,)], ligados por uma fase silicatada constituída, principalmente, por serpentina ($3MgO . 2SiO_2 . 2H_2O$), a qual forma a ganga do minério.

Durante a calcinação deste minério, verificam-se alterações substanciais na sua composição, alterações essas que são responsáveis pela deterioração das suas propriedades. Assim, a ganga decompõe-se, dando origem à formação de uma mistura de forsterite ($2 MgO . SiO_2$) e enstatite ($MgO . SiO_2$), caracterizada por um intervalo de fusão bastante largo: 1 557°C-1 800°C (fig. 14). Por outro lado, dá-se a oxidação a Fe_2O_3 do FeO presente na espinela, com a consequente decomposição desta. Posteriormente, a magnésia resultante da decomposição da ganga é absorvida pelos grãos da espinela alterada, formando uma nova espinela de composição [MgO, (Cr_2O_3, Fe_2O_3, Al_2O_3)], com a consequente diminuição do teor em MgO da ganga e uma substancial redução do intervalo de fusão (fig. 14). Isto origina uma diminuição das qualidades refractárias, dado que diminui a temperatura do liquidus e aumenta a

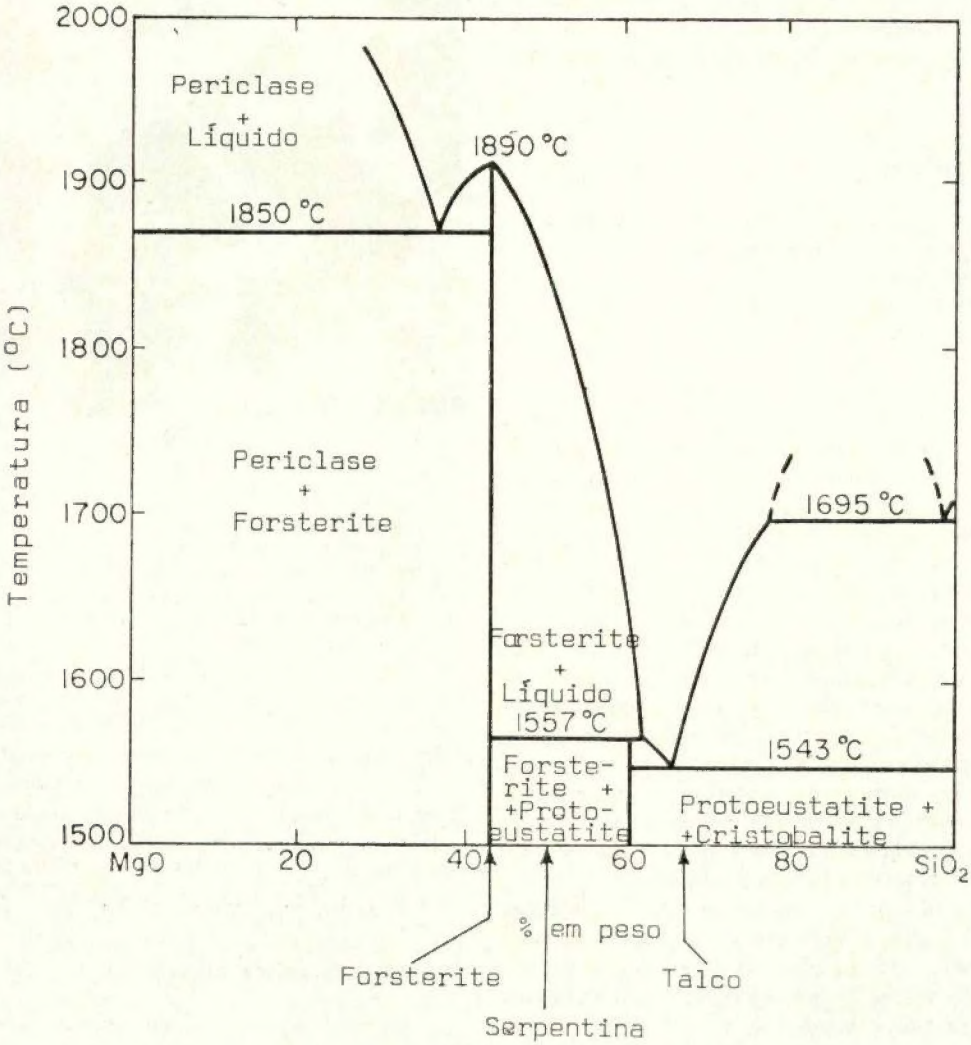


Fig. 14
Diagrama binário MgO - SiO_2. (Ref. 2)